Tech. 295 4°

Hilfsbuch

für den

chemisch-mineralogischen Unterricht

an

höheren Lehranstalten.

Entworfen

von

Dr. **Max Nordmann,**
Oberlehrer am Realgymnasium zu Halberstadt.

Halberstadt.
Druck von C. Doelle & Sohn.

1886. Progr. Nr. 242.

I.

Mineralogischer Elementarkursus.

§ 1. Steinsalz (Kochsalz, Seesalz).

Ebene Begrenzungsflächen; Würfel (Kubus, Hexaeder). Flächen, Kanten, Ecken; Neigungswinkel und Kantenwinkel. Spaltbarkeit sehr vollkommen hexaedrisch, Bruch muschelig, geringe Sprödigkeit. Flüssigkeitseinschlüsse; Form derselben. Mineralogischer und mathematischer Begriff des Würfels; treppenförmige Aggregation des groben Siedesalzes. Härte des Fingernagels. Farblos durchsichtig wie Eis, auch verschieden gefärbt; Pulver (Strich) weiß. Geschmack rein „salzig"; in Wasser leicht löslich; an der Luft feucht werdend. Schwerer als Wasser.

Darstellung von verdünnten und gesättigten Lösungen; Soole. Kaltes und warmes Wasser lösen gleich gut. Soole trägt besser als Wasser (Ei-Versuche). Abdampfen und Verdunsten von gesättigter Soole (Uhrglas). Bildung von Würfeln; Krystallisation. Im Kolben zerknisternd; einige Sorten auch bei der Auflösung in Wasser (Knistersalz). Schmelzbar und flüchtig; Flammenfärbung.

Vorkommen und natürliche Bedingungen der Salzlager; Staßfurt, Wieliczka. Erdfälle und Salzsteppen. Natürliche und künstliche Soolquellen; Gradierwerke; Siedesalz. Meerwasser und Seesalz. Depression des toten Meeres; Entstehung der Salzlager. Das Meereis ist süß.

Unentbehrliches Nahrungsmittel. Antiseptikum (Pökeln). Grundlage ganzer Industriezweige.

§ 2. Alaun.

Große Krystalle. Oktaeder. Würfelform selten. Idealoktaeder und Alaunoktaeder. Verzerrungen. Beständigkeit der Neigungs- und Kantenwinkel. Ungleiche Zentraldistanz der Flächen. Etwas

härter als Steinsalz, farblos; Pulver weiß. Geschmack süßlich herbe (zusammenziehend). In Wasser löslich. Schwerer als Wasser.

Darstellung von verdünnten und gesättigten Lösungen. Einfluß der Temperatur; Erkalten einer heiß gesättigten Lösung. Gestörte Krystallisation (Reinigung). Ziehen großer Alaunkrystalle. Erzeugung von oktaedrischem und kubischem Alaun. Erhitzen im Probierglas; Krystallwasser; gebrannter Alaun. Steinsalz enthält kein Krystallwasser. Färben von weißer Baumwolle durch Rothholzabkochung mit und ohne Alaun.

Vorkommen. Efflorescenz; Klüfte der Lavaströme; Brandfelder des Steinkohlengebirges, kieshaltige Thonschiefer. Fabrikmäßig im Großen dargestellt (römischer Alaun).

Anwendung als Beize in den Färbereien; in der Weißgerberei, in der Medizin.

§ 3. Bleiglanz.

Kombination von Würfel mit Oktaeder. Vorwalten eines Körpers; Mittelkrystall. Kombinationskanten. Das Rhombendodekaeder. Kombination der drei Körper. Reguläres Axenkreuz; 9 Symmetrieebenen. Spaltbarkeit hexaedrisch, sehr vollkommen; Bruch kaum wahrnehmbar. Härter als Steinsalz, durch den Kupferdraht ritzbar. Große Schwere; spezifisches Gewicht ($G = 7{,}5$); Bestimmung desselben mit der Bürette. Bleigrau (mit rötlichem Stich), starker Metallglanz, undurchsichtig. Metallischer Habitus. Strich grauschwarz; mild. Ohne Geschmack, in Wasser unlöslich.

Erhitzen im geneigten Glasrohr; Geruch des brennenden Schwefels. Darstellung von Blei auf Kohle vor dem Lötrohr. Verknisterung.

Vorkommen: Lager und Gänge in Gebirgsgesteinen. Klausthal, Zellerfeld, Rammelsberg bei Goslar.

Wichtigstes Bleierz, häufig etwas silberhaltig. Eigenschaften und Verwendung des Bleies. Glasurerz. Streusand. Metallurgie, Hüttenwerke.

§ 4. Schwefel.

Grundform eine rhombische Doppelpyramide. Bedeutung von $P.{}^1/_3P$; rationale Axenschnitte. Das rhombische Axenkreuz; 3 Symmetrieebenen. $P.\infty P$, $P.\breve{P}\infty$ (Brachydoma) und $P.0P$;

auch in kugel- und nierförmigen Massen oder eingesprengt. Schwefelgelb, strohgelb, honiggelb, gelblichbraun und gelblichgrau; durchsichtig. Die Kryſtallflächen oft diamantglänzend. Spaltbarkeit fraglich; Bruch muschelig bis splitterig; geringe Sprödigkeit. Härte ziemlich schwankend, durchschnittlich die des Steinsalzes. G = 2. Ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser. Elektrische Eigenschaften einer geriebenen Schwefelstange; schlechte Wärmeleitung.

Schmelzen, Sieden und Erkalten des Schwefels; Stangenschwefel, Schwefelblumen. Kryſtallisation aus Schwefelkohlenstoff. Verbrennen des Schwefels; blaue Flamme, „Schwefel“geruch. Bleichende Kraft der Schwefelflamme. Heidelbeerversuch.

Vorkommen. Nachbarschaft der Vulkane. Girgenti auf Sizilien; Reinigung des natürlichen Schwefels. Absatz aus Schwefelquellen (Aachen); häufig in Gyps eingesprengt.

Gebrauch: Zündhölzer, Schwefelfäden. Desinfektionsmittel: Schwefeln der Weinfässer und Gärungslokale. Odysseus und die Freier. Bestandteil des Schießpulvers und des bengalischen Feuers. Herstellung von Abgüssen. Bleichen von Stroh, Wolle und Seide. Darstellung der Schwefelsäure.

§ 5. Quarz.

Grundform: sechsseitige Doppelpyramide (Porphyr des Auerberges). Ableitung von P, 4P, ∞P. Häufigste Kombination P. ∞P; Streifung der Säulenflächen. Verziehungen und Konstanz der Neigungswinkel. Idealer und wirklicher Querschnitt der Säule; 7 Symmetrieebenen. Neigung von P, in zwei Halbpyramiden zu zerfallen. Kryſtallgruppen und Drusen (Mandeln). Häufig derb, körnig bis dicht. Spaltbarkeit nicht bemerkbar; Bruch muschelig bis uneben oder splitterig. G = 2,5—2,8. Härte sehr bedeutend; ritzt Fensterglas und Stahlklinge, funkt am Stahl. Farblos durchsichtig, zuweilen wasserhell, häufig gefärbt. Glasglanz, auf den Bruchflächen Fettglanz. Unlöslich in Wasser, unschmelzbar vor dem Lötrohr.

a) Deutlich kryſtallinische Sorten.

1. Bergkryſtall (krystallos = Eis). Rauchtopas. Kryſtallkeller der Alpen und des Riesengebirges. Halbedelstein. Brillengläser.

2. Amethyst der Mandelsteine. Meist violett.

3. Gemeiner Quarz. Rosenquarz, Katzenaugen (Treseburg), Stinkquarz (Osterode). Stolberger Diamanten; Porphyrstruktur. Gemengteil vieler Gesteine. Granit und Sandstein; krystallinische und klastische (Trümer=)Gesteine. Loser Sand; Glasfabrikation. Massenhaftes Auftreten des Quarzes. Häufig derb, körnig bis dicht, in ganzen Felsmassen (Quarzit): Elfenstein bei Harzburg, silberner Mann bei Hasserode.

b) Kryptokrystallinische Sorten.

1. Hornstein, Kieselschiefer; dickschieferig, oft durch Kohle schwarz gefärbt: Probierstein der Goldarbeiter (Lydit). Jaspis, dicht, gelb oder braun, muscheliger Bruch, matt, undurchsichtig.

2. Chalzedon meist grau oder weiß, halbdurchsichtig; häufig gefärbt. Onyx (fleischrot), Karneol (blutrot), Heliotrop (dunkelgrün mit blutroten Flecken), Chrysopras (apfelgrün). Halbedelsteine.

3. Feuerstein (Flint) meist rauchgrau, frisch gegraben leicht zersprengbar und genau dem Schlage folgend; Bruch flach muschelig, äußerst scharfkantige Fragmente (Feuersteinwaffen); durchscheinend. Unregelmäßige Knollen mit weißer, weniger harten Verwitterungs=rinde. Häufiges Versteinerungsmaterial (Seeigel) in der weißen Kreide. Besteht z. T. aus Diatomeenpanzern.

4. Achat, streifenweise wechselndes Gemenge von Chalzedon, Jaspis, Amethyst ꝛc. Bau und Entstehung der Achatmandeln; Infiltrationsöffnungen. Bandachat, Festungsachat, Wolkenachat. Mokkasteine (Moosachat). Schimpers Dendriten. Künstliche Färbung des Achates; antike Gemmen; Oberstein a. d. Nahe. Schmucksachen und Reibschalen.

§ 6. Kalkspat.

Sechsseitige Säulen mit geraden Endflächen, häufig mit drei=flächiger Zuspitzung. Das Rhomboeder, die Hemiedrie der sechs=seitigen Doppelpyramide. Ableitung der Skalenoeder aus dem Rhomboeder. Spaltbarkeit rhomboedrisch, vollkommen. Das Spaltungsrhomboeder (als Krystallform selten) aus allen, selbst ganz unregelmäßig begrenzten Individuen (Versteinerungen) dar=stellbar. Häufige Gestalt ∞R. 0R, ∞R. $-\frac{1}{2}$R; sehr mannig=faltige Gruppierungsformen der Krystalle; häufiges Versteinerungs=material. Sprödes Mineral, härter als Steinsalz, ritzt die Kupfermünze, wird aber vom eisernen Nagel und der schlechtesten

Messerklinge mit Leichtigkeit geritzt. G = 2,6—2,8; farblos, meist weißlich oder gefärbt; Glasglanz.

Isländer Doppelspat-Fragmente. Doppelte Bilder. Andreasberger Krystalle. Marmor ein Aggregat unregelmäßig begrenzter Krystallkörner; krystallinisches (Hutzucker, Stangenschwefel) bis dichtes Gefüge. Vollkommen weiß (Carrara, Statuenmarmor) oder bunt und schwarz (Rübelander Tischplatten); in letzteren häufig Koralleinschlüsse. Dichter Kalkstein, mehr oder weniger durch Thon verunreinigt, häufig dickschieferig, geschichtet; in enormen Massen auftretend, Kalkalpen, Balkanhalbinsel, Kaukasus. Mergel, Dolithischer Kalkstein (Vienenburg, Suderode). Kreide, hauptsächlich aus Foraminiferenschalen bestehend; Rügen, England, Frankreich. Karlsbader Sprudelstein; Tuffstein (Travertin).

Brennen von Marmor oder Kalkstein. Gewichtsverlust. Löschen des gebrannten Kalkes. Kalkwasser, Geschmack desselben. Ausscheiden des gelösten Kalkes durch ein brennendes Licht, Durchblasen von Luft oder einfaches Stehenlassen im offenen Gefäße. Erstarren von reinem und mit Sand vermischtem Kalkbrei. Auflöslichkeit des Kalksteines in starkem Essig (oder verdünnter Salzsäure) unter Aufbrausen; Erkennung kleiner Einsprenglinge in Felsarten (Grünsteinen).

Vielfache Anwendung des Kalkes zum Mergeln der Felder, als Baustein, in der Bildhauerkunst, zum Steindruck (lithographischer Schiefer von Solenhofen, berühmte Petrefakten), Darstellung des Mörtels, zur Glasfabrikation, Zuschlag beim Eisenschmelzen, als Schreibkreide.

§ 7. Asphalt (Bitumen).

Derb, amorph, G = 1—1,2, Härte des Steinsalzes, muscheliger Bruch. Mildes Mineral von zuweilen blasiger Beschaffenheit, pechschwarz, fettglänzend, undurchsichtig. Geruch, nach dem Reiben zumal, stark bituminös, wie brennende Steinkohle. In Terpentinöl löslich (Asphaltfirniß). Schmelzpunkt 100° C.; vor dem Schmelzen erweichend. Leicht entzündlich, brennt mit heller Flamme und dickem Rauche. Selbständig auf Erzgängen und in Lagern; oft ganze Sand- und Kalksteinmassen imprägnierend: bituminöser Kalkstein (Sinai) oder erdiger Asphalt. Totes Meer (Judenpech), Bentheim bei Hannover (Gang).

Benutzung zu Trottoirs, Dachpappe, Kalfatern der Schiffe, zu Fackeln. Zuweilen werden die Rückstände der Teerdestillation (ähnliche Verwendung) als Asphalt bezeichnet.

§ 8. Petroleum (Steinöl).

Dünn- oder dickflüssig, daher gestaltlos, gelb bis braun, durchsichtig bis durchscheinend, fettig anzufühlen; G = 0,7—0,9 (leichte Bestimmung bei flüssigen Körpern), mit Wasser nicht mischbar. Bituminöser Geruch, weil bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; leicht entzündlich, mit blakender, riechender Flamme verbrennend. Naphta, wasserhell, sehr leicht beweglich und entzündlich (15° C.); Steinöl i. e. S., gelb, weniger beweglich und entzündlich (40° C.); Bergteer, dunkel und zähflüssig. Ermittelung der Entzündungstemperatur eines gegebenen Petroleums. Explosionen und deren Verhütung. — Hannover, Apenninen, Rußland (Baku mit den heiligen Feuern), Pennsylvanien. Natürliches Leuchtgas. Gewinnung und fraktionierte Destillation des Rohproduktes: Naphta, Petroleumäther, Ligroin, Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröle, Vaseline und Paraffine. Fluorescenz des Leuchtpetroleums, namentlich des italienischen Steinöles.

Allbekannte Verwendung zu Beleuchtungs- und Heizungszwecken; als Auflösungsmittel für Fette und Harze; in der Medizin.

§ 9. Gyps.

Krystalle seitlich symmetrisch, mit nur einer Symmetrieebene. Zerfallen der monoklinen Pyramide in zwei unabhängige Halbpyramiden. Ableitung der beiden Hemidomen, des Prismas ∞P und des ortho- und klinodiagonalen Flächenpaares. Häufige Kombination ∞P∞. ∞P. —P. Zwillingskrystall hiervon mit dem orthodiagonalen Hauptschnitt als Symmetrieebene. Einspringende Winkel; Erhöhung der Symmetrie durch die Zwillingsbildung. Krystalle häufig gewunden und verbogen. Spaltbarkeit klinodiagonal (Symmetrieebene) höchst vollkommen mit perlmutterglänzenden Spaltungsflächen; minder vollkommen nach P (hemipyramidal); die beiden Spaltungsflächen treten meist regelmäßig abwechselnd auf und bilden so scheinbar eine faserige, seidenglänzende Bruchfläche (P∞), leicht durch Biegen herzustellen; orthodiagonal

unvollkommen, leicht flachmuschelig weiterspringend. Gestalt der Spaltungsfigur. Mild, dünne Blättchen biegsam. Härte des Fingernagels, die dichten und faserigen Varietäten noch geringer. Auf der Hauptspaltungsfläche verschiedene Härte, je nachdem senkrecht oder parallel mit dem seidenglänzenden Blätterbruch. G = 2,2—2,4. Glasglänzend, durchsichtig; häufig gefärbt, fleisch- bis blutrote oder braungelbe Töne vorherrschend. Gypsspat, Fraueneis, Marienglas. — Fasergyps (Atlasperlen). Dichter Gyps (Alabaster). Der dichte Gyps bildet ganze Erdschichten resp. Gebirgsmassen; Südrand des Harzes von Nordhausen bis Osterode, Frankenhausen, Eisleben.

Erhitzen von Gyps im Probierglächen, Entweichen des Krystallwassers. Gebrannter Gyps, Erhärten desselben mit Wasser; Temperaturerhöhung; Abdruck einer Münze. Löslichkeit des Gypses in viel Wasser. Gypsschlotten.

Anwendung des Alabasters zu plastischen Kunstwerken; des gebrannten Gypses zu Gypsabdrücken und Figuren, zu Gypsverbänden, zu Stuck und Estrich; Düngemittel für Wiesen.

§ 10. Wasser und Eis.

Bei Temperaturen über 0° C. flüssig, also gestaltlos; Vergleichskörper für das spezifische Gewicht, also G = 1 (cf. unten); geruchlos, nur in dünnen Schichten farblos, in dickerer Schicht tiefblau; höchst durchsichtig.

Erhitzen von reinem Wasser in einem Kolben. Singen, Sieden, Siedepunkt 100° C.; Wärmezufuhr ohne Temperaturerhöhung, Temperatur des Dampfes. Wasserdampf (unsichtbar und trocken) und Wasserdunst (Brodem = Bläschen flüssigen Wassers); scheinbares Verschwinden des letzteren, wie des sogen. Dampfes der Lokomotive. Verdunstungsversuch mit Fließpapier (Wäschetrocknen) und flachen Wassermassen. Einfluß der Temperatur. — Sichtbarkeit der Ausatmung im Winter, Beschlagen der Fensterscheiben. Füllung einer trocknen Flasche mit sehr kaltem Wasser; Bildung von Wolken und Tau.

Destillation von Brunnenwasser: destilliertes Wasser, reines Wasser. Entweichen von Gasblasen lange vor dem eigentlichen Sieden. Trübung des Wassers und Rückstand. Kesselstein der Kasserolen und Dampfkessel. Diese Rückstände brausen mit ver-

dünnter Salzsäure, bestehen also z. T. aus Kalkspat. Brunnenwasser und Flußwasser, Meerwasser und Mineralwasser. Nebel, Wolken (Regen), Tau sind destilliertes Wasser. Schnee und Reif.

Gase im natürlichen und kohlensauren Wasser. Geschmack von sog. Sodawasser, Quellwasser und destilliertem Wasser. Auflösen von gepulvertem Kalkstein in reinem kohlensaurem Wasser, Abdampfen und Prüfung des Rückstandes. Tropfsteinhöhlen (Rübeland, Adelsberg), Stalaktiten und Stalagmiten, oft aus einem einzigen Krystall bestehend. Hohes Alter dieser Bildungen.

Der Kreislauf des Wassers auf der Erde, eine Arbeit der Sonnenwärme. Niederschläge von gelösten Stoffen (Gyps und Kalk) und mechanisch mitgeführten festen Körpern (Grand, Sand, Thon). Delta- und Haffbildungen. Schichtenbildung; sedimentäre Gesteine. Korallenriffe; Kalkniederschläge mit Hülfe von Organismen. Überschwemmungen (Nil) und Bergstürze. Steinsalzlager. Lösende und Stoßkraft des Wassers. Zurückweichen der Wasserfälle (Reuß und Niagara). Verwitterung und Nivellierung der Erdoberfläche. Das Wasser und die Organismenwelt. Verhalten des Wassers beim Abkühlen; Dichtigkeitsmaximum bei 4° C.

Frieren des Wassers; Gefrierpunkt. Das Eis wahrscheinlich hexagonal krystallisierend (Schneeflocken). Gefrieren der Fenster; Körnigkeit des Firneises. Weicher als Steinsalz, leichter als Wasser. 11 Rtle. Wasser liefern 12 Rtle. Eis. Zerfrieren der Felsen. In dünnen Schichten farblos, in dickeren Massen tiefblau (Gletschertunnel). Sehr durchsichtig. Das Eis ist frei von salzigen und erdigen Beimengungen. Firneis und Gletscher, Moränen und Schliffflächen. Polareis und Eisberge. Glacialperiode und erratische Blöcke (Findlingsgesteine). — Konservierende, antiseptische Kraft des Eises; die erhaltenen Mammuts.

§ 11. Magneteisenstein.

Reguläre Krystalle, meist Oktaeder und Rhombendodekaeder, selten Würfel. Ableitung der Symbole O, ∞O, ∞O∞. Hemitropie des Oktaeders. Krystalle eingewachsen und aufgewachsen; meist derb, körnig und dicht; oft in feiner Verteilung Bestandteil der Felsarten; Proterobas der Roßtrappe, Schnarcher bei Schierke, Ilsenstein. Schwarze Farbe der Laven und Basalte. Bruch muschelig bis uneben, spröde. Glas- bis Quarzhärte, G = 4,9–5,2;

eisenschwarz, Strich schwarz, metallglänzend, total undurchsichtig. Sehr stark magnetisch, nicht selten polarmagnetisch (natürliche Magnete). Verhalten zu Eisenfeile und der Magnetnadel. Oft rostbrauner Überzug.

Vorzügliches Eisenerz. Schweden und Norwegen; kolossaler Pingenbau. Die ehemaligen gußeisernen schwedischen Kanonen; die englische Stahlindustrie.

§ 12. Roteisenstein.

a) Eisenglanz. Rhomboedrische Krystalle mit ausgezeichnet glatten Flächen. R. 0R, oft tafelförmig durch Vorwalten von 0R (Eisenglimmer). Häufige Gestalt R. — $^1/_2$R. Auch krystallinisch und dicht. Bruch muschelig, Härte einer guten Stahlspitze, G=5—5,3. Dunkelstahlgrau bis eisenschwarz, oft bunt angelaufen. Strich kirschrot bis rötlichbraun. Metallglänzend, undurchsichtig. Wird in der inneren Lötrohrflamme erhitzt schwarz und magnetisch. Gänge und Lager; Rio auf Elba (Pingenbau), St. Gotthard.

b) Eig. Roteisenstein. Mikro- und kryptokrystallinisch, G = 4,5—4,9, Kalkspat- bis Stahlhärte, blutrot bis kirschrot ins Stahlgraue verlaufend. V. d. L. wie a. Aggregat büschelig-faserig gestellter Individuen von krummschaliger Struktur: roter Glaskopf. Absonderungsflächen. Häufig dicht, sog. Blutstein; zuweilen stark mit Quarz versetzt und dann sehr hart, oder mit Thon gemengt, Rötel, Bolus. — Wichtiges Eisenerz, Zorge, Hüttenrode, Büchenberg. Darstellung des Metalles in Hohöfen. Bedeutung des Eisens.

§ 13. Kupfervitriol.

Selten deutlich krystallisiert, meist stalaktiten- oder nierförmig; die künstlichen Krystalle reiner und größer. Grundform ein von gauter Rhomboiden begrenztes Parallelepiped. Keine Symmetrieebene, doch entspricht jeder Fläche eine parallele und kongruente in verwendeter Lage. Muscheliger Bruch, Härte zwischen Steinsalz und Kalkspat, G = 2,2—2,3. Himmelblau, durchscheinend. Sehr widerlicher, metallischer Geschmack, giftig.

Auflösung (Gazebeutel) und Krystallisation des Kupfervitrioles. Ausfällung des Kupfers durch blankes Eisen oder Zink. Blasse Verwitterungsrinde. Entfernung und Wiederaufnahme des Krystall-

wassers; Wärmeentbindung. Darstellung von metallischem Kupfer durch das Lötrohr.

Rammelsberg bei Goslar; fortwährende Neubildung aus Kupferkies. Wird fabrikmäßig im Großen dargestellt; Oker, Altenau.

Anwendung. Darstellung grüner und blauer Farben; Einweichen des Saatweizens. Kupfer und Cypern; Cypervitriol.

§ 14. Schwefelkies (Eisenkies).

Krystalle meist würfelförmig. Der Pyramidenwürfel und dessen parallelflächige Hemiedrie. Ableitung des Symboles $\frac{\infty O 2}{2}$, Durchkreuzungszwillinge desselben; Flächen häufig gestreift. Krystalle einzeln aufgewachsen und zu mancherlei Aggregaten verbunden, Versteinerungsmaterial; meist eingesprengt oder derb, oft zu einer braunen, rostartigen Masse (Brauneisenstein) verändert. Bruch muschelig; spröde; fast Quarzhärte, funkt am Stahl, nur mit harter Stahlspitze ritzbar. $G = 5$; Farbe speisgelb, zuw. goldgelb, metallisch glänzend, undurchsichtig. Oft braun angelaufen, Strich bräunlichschwarz. Sehr verbreitet.

Giebt im Probierrohr freien Schwefel und Schwefelgeruch. Gebrauch zur Gewinnung von Schwefel (Schwefelsäure); zur Eisengewinnung untauglich. — Ähnliche Mineralien sind der rhombische Markasit (Strahlkies, Wasserkies) und der Magnetkies (im Gabbro von Harzburg).

§ 15. Zinnstein.

Krystallisiert und derb. Grundform quadratische Pyramide. Morphologischer und physikalischer Unterschied vom Regulär-oktaeder. Quadratisches Axensystem, 5 Symmetrieebenen. P. 5P, rationale Axenschnitte und Molekulartheorie. Häufige Kombination ∞P. P, meist noch mit ∞P∞ und P∞; Zwillinge dieser Kombination mit P∞ als Zusammensetzungsfläche. Eingesprengt, auch in losen Geschieben und Körnern (Seifenzinn). Bruch muschelig; spröde; fast Quarzhärte, funkt; $G = 6{,}8—7$. Diamantglanz oder Fettglanz; farblos, aber meist gefärbt; braun bis pechschwarz, durchscheinend bis undurchsichtig. Strich viel heller. Widersteht hartnäckig aller Verwitterung. — Darstellung von Zinn aus Zinnstein mittels Kohle und Lötrohr (innere Flamme).

Einziges im Großen verarbeitetes Zinnerz; fast stets an granitische Gesteine gebunden; England, Sachsen und Böhmen, Malakka (Bankazinn), Spanien. Seit uralter Zeit bekannt. Bronzezeitalter. — Die Phönizier.

§ 16. Kupferkies.

Quadratische Krystalle, meist klein und sehr unregelmäßig verzerrt. Hemiedrische Ausbildung der Grundform; Sphenoide. $\frac{P}{2}\cdot -\frac{P}{2}\cdot \infty P \infty$. Am häufigsten derb und eingesprengt. Bruch muschelig bis uneben, wenig spröde. Härter als Kalkspat, mit dem eisernen Nagel ritzbar. $G = 4{,}1-4{,}3$; metallisch glänzend, undurchsichtig; messinggelb mit einem Stich ins Grünliche, zuweilen fast goldgelb, oft bunt angelaufen und mit Grünspan überzogen; Strich schwarz, mit dem Messer leicht zu schaben. Vgl. Schwefelkies.

Beim Erhitzen im Glasrohre Schwefelgeruch. Häufigstes Kupfererz, aus dem das meiste Kupfer dargestellt wird. Rammelsberg bei Goslar, schon zur Zeit Otto des Großen im Betriebe. Die Kupfergewinnung außerordentlich kompliziert.

§ 17. Fossile Kohlen.

1. Schwarzkohle oder Steinkohle. Fossilien und Mineralien. Nicht krystallinisch, pflanzlichen Ursprunges; derb, in Lagern (Kohlenflötzen), auch in Trümern und Nestern; oft mit erhaltener Pflanzenstruktur (Dünnschliffe). Zahlreiche Abdrücke von Schachtelhalmen und Sigelbäumen; Vorwiegen der Kryptogamen. Dicht, schieferig oder faserig; Bruch muschelig bis uneben; wenig spröde oder mild. Gyps- bis Kalkspathärte; $G = 1{,}2-1{,}5$; schwarz in allen Nüancen; glas- oder fettglänzend. Strich bräunlich oder grauschwarz; häufig von Schwefelkies und Markasit begleitet. Mit starker Flamme und aromatischem Geruche verbrennend, große Heizkraft. Bis 30 % Asche; färbt Kalilauge nicht braun. Fette und magere Kohle, Kannel-, Glanz-, Blätter-, Faser- und Schieferkohle. Anthrazit (Kohlenblende) und Bogheadkohle die äußersten Glieder der Schwarzkohlenreihe.

Sachsen, Böhmen, Schlesien, Westfalen und Rheinprovinz; England. Das apalachische Kohlenbecken. Begriff der Steinkohlenformation; ausnahmsweises Vorkommen in jüngeren Schichten.

Verbrennung von Steinkohle. Destillation von fetten Steinkohlen. Leuchtgas, Teer, Ammoniakwasser, (Gas-)Kokes. Bedeutung der Steinkohlen für die Kultur.

2. Braunkohle (Lignit). Offenbar pflanzlichen Ursprunges; vorwiegend Koniferen, auch Palmen und Cykadeen. Derb, dicht oder holzartig (böhmische Kohle), auch erdig (Nachterstedt). Bruch muschelig oder holzartig uneben; oft weich und zerreiblich. Strich braun, G = 1,2—1,4. Verbrennt leicht mit unangenehmem Geruch, färbt Kalilauge tiefbraun. — Muschelige Braunkohle (Gagat, Jayet, Jet) in Frankreich und Spanien; Schmuckgegenstände. Holzige Braunkohle, Moorkohle, schieferige und erdige Kohle. Der Pyropissit (Wachskohle) von Weißenfels in Thüringen. An Häufigkeit des Vorkommens und an Heizkraft hinter den Steinkohlen zurückstehend.

Braunkohlenformation; Böhmen, Halle, Nachterstedt, Neinstedt. Erwähnung der Torfarten (Torfmoore, Brocken); Genesis der fossilen Kohlen.

Verbrennung und Destillation der Braunkohlen; Paraffin und Solaröl; Grudekokes.

§ 18. Bernstein.

Rundliche oder stumpfeckige Körner, getropfte und geflossene Massen. Bruch muschelig, ziemlich spröde; Härte zwischen Gyps und Kalkspat; G = 1,1. Honiggelb bis -braun, auch gelblichweiß, gewolkt und geflammt; Fettglanz; durchsichtig bis durchscheinend. Riecht beim Reiben angenehm und wird elektrisch (elektron = Bernstein). Mit heller Flamme und aromatischem Geruche brennbar (börnen = brennen). Fossiles Baumharz der Braunkohlenformation. Einschlüsse von Insekten, weniger häufig von Holz- oder Rindenteilen. Preußen (samländische Küste), russische Ostseeprovinzen, Sizilien und Spanien. Gewinnung (Bernsteinkraut) und Gebrauch. Hauptkonsument die Türkei.

§ 19. Fahlerz.

Grundform das Tetraeder, die Hemiedrie des Oktaeders. Häufige Kombinationen $\frac{O}{2}.-\frac{O}{2}', \frac{O}{2}.\infty O\infty, \frac{O}{2}.\infty O$; die Klausthaler Krystalle mit einem feinem Überzug von winzigen Kupferkies-

kryställchen. Meist derb und eingesprengt. Bruch muschelig bis uneben feinkörnig; spröde. Härter als Kalkspat, ein eiserner Nagel ritzt. Stahlgrau bis eisenschwarz; Strich schwarz, selten rötlich. Klausthal, Zellerfeld, Andreasberg. Wichtiges Silber- und Kupfererz (Grünspanüberzug), enthält häufig noch viele andere Metalle.

§ 20. Wismut.

Nahezu würfelförmige Rhomboeder; gewöhnliche Form R.OR; auch $-2R$ für sich auftretend. Krystalle meist unregelmäßig verzerrt und in komplizierten Aggregationsformen, baumförmig und federartig, wie gestrickt; häufig derb, in körnigen Massen und eingesprengt. Spaltbar nach $-2R$ und $0R$; nicht dehnbar und deshalb leicht zu pulvern, scheinbar spröde. Härte zwischen Steinsalz und Kalkspat. $G = 9{,}6—9{,}8$, rötlich weiß, oft bunt angelaufen. V. d. L. auf Kohle leicht schmelzbar und mit zitronengelbem Beschlage verdampfend. — Gediegenes Metall mit geringen Verunreinigungen.

Schmelzen von Wismut in einem Tigel. Krystallisation aus dem Schmelzfluß; Oberflächenfarben der Krystalle; ausgezeichnete Neigung zu krystallisieren. Zusammenschmelzen von 5 Teilen Blei, 3 Zinn und 8 Wismut; Schmelzen der Legierung in kochendem Wasser.

Gewinnung durch Aussaigern. Anwendung zu leicht flüssigen Legierungen (Clichés), zu thermoelektrischen Batterieen, in der Medizin.

§ 21. Graphit (Reißblei).

Selten in Krystallen, sechsseitigen dünnen Tafeln; meist derb, strahlig-schuppig bis dicht; als Einsprengling häufiger Bestandteil älterer Gesteine. Leicht nach den Tafelflächen spaltbar; sehr mild; fettig anzufühlen. Sehr weich, auf Papier und der Haut abfärbend und schreibend. $G = 1{,}8—2{,}3$; stahlgrau bis eisenschwarz; in Wasser unlöslich. Sehr schwierig verbrennbar. — Bayern (Passau), England, Ceylon, Sibirien. Bleistifte, Schmelztigel, Eisenschwärze, Schmieren von Maschinenteilen.

§ 22. Spateisenstein.

Rhomboedrische Krystalle; das Grundrhomboeder R meist allein auftretend; Vergleichung desselben mit dem Spaltungsrhomboeder des Kalkspates; selten 0 R, ∞ R, $-\frac{1}{2}$ R. Die Krystalle meist aufgewachsen, zu Drusen vereinigt, nicht selten linsen- oder sattelförmig gekrümmt. Auch derb in körnigen Aggregaten. Seltener kugelige oder nierförmige Gestalten mit radialfaseriger Textur (Sphärosiderit), in Basalten und Doleriten. Dicht, mit Thon verunreinigt in rundlichen oder ellipsoidischen Nieren oder in ganzen Lagen von zuweilen oolithischem Gefüge (thoniger Sphärosiderit). Vollkommen nach R spaltbar. Bedeutend härter als Kalkspat, vom eisernen Nagel noch ritzbar; G = 3,7 — 3,9. Gelblichbraun oder -grau, erbsengelb; Glas- bis Perlmutterglanz; durchscheinend. Häufig zersetzt; dann braun bis schwarz, undurchsichtig. V. d. L. stark zerknisternd, unschmelzbar, wird schwarz und magnetisch; in Salzsäure unter Aufbrausen löslich. An der Luft zu einer braunen rostartigen Masse verwitternd (Brauneisenstein).

Wichtiges Eisenerz. Steirische Stahlindustrie; der Kohleneisenstein (Blackband) Westfalens und Englands. Physikalische Charakteristik von Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl.

§ 23. Glimmer.

Eigentliche, ringsum ausgebildete oder aufgewachsene Krystalle selten und kompliziert; meist seitlich unregelmäßig begrenzte Tafeln oder Blättchen; auch derb in schieferigen Massen. Höchst vollkommen, wie kein anderes Mineral, parallel den natürlichen Tafelflächen in feine und feinste Blättchen (Lamellen) spaltbar. Elastische Biegsamkeit der dünnen Blättchen. Unlöslich in Wasser; entläßt erst beim Glühen Wasser, welches nicht wieder aufgenommen wird.

a) Kaliglimmer. Härter als Gyps, weicher als Kalkspat; G = 2,9, durchsichtig bis durchscheinend; metallartiger Perlmutterglanz, der auch die kleinsten Stücke nicht übersehen läßt. Helle Farben vorherrschend; silberweiß und goldgelb (Katzensilber und -Gold), auch bräunlich und rauchgrau; Strich weißlich. Bestandteil von Granit (Ramberg- und Oberthalgranit), Gneiß und Glimmerschiefer.

Anwendung zu Fensterscheiben, Lampenschirmen, Lichtrosetten 2c.

b) Magnesiaglimmer. Grüne und braune, überhaupt dunkle Farben vorherrschend, schwarz in verschiedenen Nüancen. Starker metallartiger Perlmutterglanz; nahezu Kalkspathärte. G = 2,8–3; kaum durchscheinend. Ebenfalls Gemengteil vieler Gesteine (Brocken- und Ramberggranit). — Unterscheidung von Gyps und Glimmerlamellen.

§ 24. Feldspäte.

1. Orthoklas (Kalifeldspat). Seitlich symmetrische, monokline Krystalle. Gewöhnliche Form der eingewachsenen Krystalle: ∞P∞. ∞P. 0P. 2P∞. Karlsbader Zwillinge; Erhöhung der Symmetrie zu der der rhombischen Krystalle. Spaltbarkeit basisch und klinodiagonal (also senkrecht aufeinander, orthos, klao) ziemlich gleich gut. Härter als Fensterglas, aber unter Quarzhärte; nur mit harten Stahlspitzen ritzbar; Bruch muschelig bis uneben splitterig. G = 2,5—2,6. Farblos und zuweilen wasserhell, meist in allerlei trüben Farben; fleischrote oder graue Töne vorherrschend. Glasglanz; die basische Spaltungsfläche oft perlmutterglänzend.

a) Adular (Mons Adula), schön krystallisiert; Grundgestalt ∞P. P∞. 0P, farblos oder wenig gefärbt; durchsichtig. Mondsteine.

b) Gemeiner Feldspat, durchscheinend bis undurchsichtig, wesentlicher Gemengteil der Granite (Gneiße) und Syenite. Schön ringsum ausgebildete Krystalle im Felsitporphyr. Grüner Orthoklas (Amazonenstein).

c) Sanidin (glasiger Feldspat) mit rauhen, rissigen Flächen. Trachyte des Siebengebirges.

2. Natronfeldspäte (Plagioklase). Härte meist hinter der des Orthoklases etwas zurückstehend. Krystalle ohne Symmetrieebene; Grundform ein Parallelepipedum von lauter Rhomboiden begrenzt. Zwillingskrystalle mit der seitlichen Symmetrie der monoklinen Krystalle. Zwillingsstreifung. Farbenschiller des Labradors. Ebenfalls wichtiger Gemengteil vieler Gesteine; meist weißlich, gelblich oder trübe grau und grünlich. Diorite und Diabase des Harzes.

Granit (Syenit), Gneiß, Glimmerschiefer, Quarzporphyr, Felsitporphyr; krystallinische Gesteine. Thonschiefer, Grauwacke, Sandsteine; Trümergesteine. Geognosie und Geologie.

Kaolin, Thon, Mergel, Produkte der Verwitterung; Bedingung der Fruchtbarkeit der Ackerkrume. Humus und Dammerde; Porzellan- und Steingutfabrikation.

§ 25. Hornblenden.

1. Augit (Pyroxen). Monokline Krystalle; gew. Form der eingewachsenen Individuen ∞P. ∞P∞. ∞P∞. P (∞P 87° 6′). Häufige Zwillinge mit ∞P∞ als Zusammensetzungsfläche und rhombischer Symmetrie. Spaltbarkeit (∞P) wenig hervortretend. Glas- bis Feldspathärte; G = 2,9—3,5; farblos, aber in der Regel gefärbt. Glasglanz; meist nur durchscheinend bis undurchsichtig. Vor allem wichtig der gemeine Augit; lauchgrün, schwärzlichgrün bis rabenschwarz, in Körnern oder derb und eingesprengt; wesentlicher Bestandteil wichtiger Felsarten. Diabas, Diabasporphyr (Labradorporphyr), Aphanit. Kalkspatgehalt der Grünsteine; braune Verwitterungskruste. Dolerit, Basalt, Lava. Quarzarmut der Augitgesteine. — Eine Abart ist der Diallag, viel weniger hart als Augit, zwischen Kalkspat- und Glashärte; G = 3,3. Bräunlichgrün bis tomback- und schwärzlichbraun mit einer ausgezeichneten Spaltungsfläche (∞P∞) von metallartigem, schillernden Perlmutterglanz; nur kantendurchscheinend. Gabbro von Harzburg.

2. Hornblende i. e. S., Amphibol. Ebenfalls monoklin; sehr häufige Form ∞P. ∞P∞. P. 0P (∞P 124° 30′, doppelte Orthodiagonale des Augites). Gut spaltbar nach ∞P, häufige Zwillingsstreifung dieser Säulenflächen. Außer eingewachsenen (basaltische Hornblende) und aufgewachsenen Krystallen derb in parallelfaserigen, stängeligen (Name!) oder körnigen Aggregaten; ganze Felsmassen bildend (Hornblendefels). Härte des Augites; G = 2,8—3,3. Farblos, aber gewöhnlich gefärbt; besonders grüne und schwarze Farben (die basaltische Hornblende pechschwarz). Glasglanz, meist nur durchscheinend bis undurchsichtig. Gemengteil vieler älteren Gesteine. Ächte Diorite (viele erratische Blöcke der norddeutschen Tiefebene); die Quarzdiorite vom Ostrande des Brockenmassives (Dumkuhlenthal, Hohne); Proterobas der Roßtrappe (stark magneteisenhaltig).

II.

Chemischer Elementarkursus.

1. Verhalten der Körper zu den Lösungsmitteln.

§ 26. Kochsalz, Salpeter (oder Alaun), Sand und Wasser. Leichtlösliche, schwerlösliche, unlösliche Körper; Trennung durch Filtration oder Dekantieren. Geschmack der Hydrolyte. Gesättigte (konzentrierte) und ungesättigte (verdünnte) Lösungen. Lösungsvermögen gesättigter Lösungen für andere Körper. Zunahme des absoluten und spezifischen Gewichtes. Einfluß der Temperatur. Krystalle; gestörte und nicht gestörte Kryställisation; Reinigung durch Umkryställisieren. Abdampfen (Wasserbad) und Verdunsten; vollständige Löslichkeit und unveränderte Beschaffenheit der einzelnen Rückstände. — Höherer Siedepunkt der Salzlösungen; Überhitzung einer Chlorcalciumlösung durch kondensierten Wasserdampf. Ziehen großer Kryställe. — Übersättigte Lösungen von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron. Löslichkeitskoeffizient und Löslichkeitskurven.

§ 27. Kupferchlorid mit viel und wenig Wasser; Jod und Wasser, Jodkalium, Alkohol (Jodtinktur), Schwefelkohlenstoff, Stärkekleister. Farblose und gefärbte Lösungen. Abhängigkeit der Färbung vom Lösungsmittel. Verschiedene Anziehungskraft der Lösungsmittel.

Salpeter (Salmiak, salpetersaures Ammoniak), Rhodankalium und Wasser. Rasche Auflösung; Temperaturerniedrigung. Vergleichende Prüfung der weniger gut löslichen Körper. Schmelzwärme, hygroskopische Körper. Kältemischungen. — Physikalische Vorgänge.

§ 28. Pottasche, Kochsalz, Salpeter; Soda, Borax, Zinkvitriol und Bittersalz an der Luft und bei erhöhter Temperatur. Änderungen von Farbe, Gewicht, Kohäsion, Gestalt. Wasserhaltige

und wasserfreie Krystalle. Verwittern und Zerfließen. Krystallwasser; Aufnahme desselben unter Wärmeentbindung. Sympathetische Tinte (Kobaltchlorür). Konstantes Gewichtsverhältnis der wasserfreien Substanz und des Krystallwassers.

§ 29. Destillation von Wasser; Liebigscher Kühler. Destilliertes Wasser; Brunnen-, Fluß- und Regenwasser. Entweichen von Gasen lange vor dem eigentlichen Sieden; gleichzeitige Trübung des Wassers. Der Rückstand nicht mehr vollständig wasserlöslich, also nicht mehr identisch mit den ursprünglich gelösten Körpern. Bildung des Kesselsteins.

§ 30. Ätznatron, Kupferoxyd und Salzsäure, Kupfer und Salpetersäure, Zink und verdünnte Schwefelsäure. Auflösung unter Temperaturerhöhung resp. unter Entwicklung von Gasen. Abdampfen der filtrierten Lösungen zur Krystallisation. Darstellung und Eigenschaften des Wasserstoffs; leichtestes Gas; Normalkörper für die Vergleichung der spezifischen Gewichte (Volumgewichte) der Gase. Annähernde Bestimmung des spezifischen Gewichts mit einem umgekehrten tarierten Becherglase.

Pneumatische Wanne. Untertauchen eines umgekehrten Trinkglases in einem wassergefüllten Gefäße; Eingießen von Wasser durch einen Trichter in ein sonst hermetisch geschlossenes Gefäß: raumerfüllende Kraft (Undurchdringlichkeit) der Luft. Evakuierung eines Kolbens durch Wasserdampf: Schwere der Luft; einfachste Versuche über den Luftdruck.

Gasometer; Waschen und Trocknen eines Gases. Kontaktwirkungen des Platinas im kompakten und porösen Zustande auf Wasserstoff und Leuchtgas. Bildung durchaus neuer Körper; stoffliche Veränderungen. — Chemische Vorgänge.

2. Veränderung der Körper beim Erhitzen an der Luft.

§ 31. Erhitzen von Zinn (Blei), Eisen, Kupfer, Quecksilber, Zink, Magnesium (an der Luft); Beobachtung der Veränderungen resp. der neugebildeten Körper (Metallaschen, Metallkalke). Feuerstein und Stahl. Die Veränderung der Metalle beginnt ausnahmslos an der Oberfläche derselben, d. h. da, wo die Metalle mit Luft in Berührung sind; daher die Mitwirkung der Luft wahrscheinlich. Entscheidung durch Erhitzen eines blanken Kupferstreifens in einer Atmosphäre von Wasserstoff und nachfolgenden

Luftzutritt. Abweichendes Verhalten des Platinas. — Edle Metalle.

§ 32. Gewichtszunahme bei der Veraschung (Verkalkung) der Metalle; geglühte Kupferdrehspähne, Eisenpulver am Magneten. Bestätigung des vermuteten Luftkonsums durch Leitung eines gemessenen Luftquantums über glühende Kupferspähne. Volumverminderung um $^1/_5$, die übrigen $^4/_5$ sind keine Luft mehr: Auslöschen eines glimmenden Spahnes: Stickstoff. Zersetzung von Queckfilberasche; Entdeckung des verbrauchten Luftbestandteiles: Sauerstoff. Darstellung desselben aus chlorsaurem Kali (und Braunstein); Eigenschaften. Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Volumgewichte von Stickstoff und Sauerstoff inbezug auf atmosphärische Luft und Wasserstoff. Gewichtsverhältnis der Luftbestandteile.

Oxygenium, Oxydation, Oxyde. Nomenklatur. Auffallend geringe Verbindungsfähigkeit des vollkommen „trocknen" Sauerstoffs.

§ 33. Brennen einer Kerze, von Phosphor oder Spiritus im abgeschlossenen Luftraume; Volumverminderung um den Betrag des verbrauchten Sauerstoffs; Regeneration der Luft durch Hinzufügen desselben. Wasserlöslichkeit der Verbrennungsprodukte. Langsame sog. dunkle Verbrennung von Phosphor oder Pyrogallussäure. Verbrennung = Oxydation.

§ 34. Knallgasversuche und Synthese des Wassers. Wasserbildung beim Brennen einer Lichtflamme (Bunsenbrenner), Nachweis durch eine kaltgehaltene Metallplatte (Boden eines Wasserbades) und entwässerten Kupfervitriol. Wasserstoffgehalt der Kerzen und des Leuchtgases; Wasser = Wasserstoffoxyd. Beschlagen der Lampenzylinder. Umgekehrte Flammen. Erweiterung des Begriffs „Brennbarkeit". Entzündungstemperatur und Verbrennungswärme. Streichhölzchen und Sturmwind.

3. Oxyde, Sulfide, Chloride; Additionsprozesse.

§ 35. Darstellung von Kohlenstoff aus verschiedenen Körpern organischen Ursprungs, auch aus Steinkohle und Braunkohle. Entweichen von brennbaren Gasen und Dämpfen. Nachweis des Wasserstoffgehaltes. Eigenschaften des Kohlenstoffs; Absorption von Farbstoffen und Gasen. Synthese und Eigenschaften der

Kohlensäure. Reaktion des feuchten Lakmusfarbstoffes und des Kalkwassers. Fixierung der Kohlensäure durch das Kalkwasser (fixe Luft); Entbindung derselben durch Salzsäure. Nachweis der Identität des natürlichen Kalksteins (Marmor, Kalkspat) mit der Kohlensäuretrübung des Kalkwassers. Bequeme Darstellung größerer Kohlensäuremengen. Kohlensäurebildung beim Brennen einer Lichtflamme. Kohlenstoffgehalt der Kerzen und des Leuchtgases. Brennbarkeit von dicken und dünnen Kohlenstücken. Zersetzung der Flammengase durch eine kalte Porzellanscherbe.

Stehenlassen des Kalkwassers an der Luft; Durchblasen der Ausatmungsluft durch Kalkwasser. Ein Mensch atmet stündlich ca. 22 l Kohlensäure aus. Folgerungen? Gewichtszunahme beim Verbrennen eines Lichtes; Aspirator.

§ 36. Schwefel. α-, β-, γ-Schwefel; krystallinischer und amorpher Schwefel; allotrope Modifikationen; Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Rhombischer und monokliner Schwefel (∞P. 0P. — P. P∞. ∞P∞); Dimorphismus. Weshalb ist der natürlich vorkommende Schwefel immer α-Schwefel? Destillation und Sublimation des Schwefels. Brennbarkeit des Schwefels; Synthese der schwefligen Säure. Saure Reaktion der wässerigen Lösung und bleichende Kraft derselben. Corpora non agunt, nisi fluida. Bindung der schwefligen Säure durch Natronlauge; Wiederentbindung durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure. Bequeme Darstellung größerer Mengen.

§ 37. Phosphor. Allotrope Modifikationen. Krystallinischer Phosphor; reguläre Krystalle, ∞O, höchst giftig, sehr niedrige Entzündungstemperatur (Reibzündhölzchen), hohe Verbrennungswärme. Aufbewahrung. Roter, amorpher Phosphor. Verhalten der Lösungsmittel. Synthese der Phosphorsäure; in Wasser unter starker Wärmeentbindung (Zischen) löslich. Chemische Lösung, stark saure Reaktion.

§ 38. Kalium und Natrium; Eigenschaften und Aufbewahrung. Verbrennung der Metalle an der Luft oder in Sauerstoff; Flammenfärbung. Chemische Lösung (weshalb?) der Oxyde in Wasser; alkalische Reaktion der Lösungen. Kurkumafarbstoff. Verbrennen von Magnesiumband oder -Draht. Alkalische Reaktion der Magnesia; weshalb merkwürdig? Die Kenngottschen Mineralreaktionen. Die Oxyde der schweren Metalle meist unlöslich in Wasser und deshalb indifferent gegen Pflanzenfarben.

§ 39. Synthese der Schwefelverbindungen (Sulfide) von Eisen, Kupfer und Quecksilber; amorphe und krystallinische Modifikation des Quecksilbersulfides. Starke Wärmeentwicklung.

§ 40. Chlor. Darstellung aus Salzsäure und Braunstein Eigenschaften; hoher Absorptionskoeffizient. Synthese der Chloride von Kupfer und Natrium. Letztere am besten in einem besonderen Apparate bei kontinuierlicher Chlorentwicklung (aus Chlorkalk); Vorsicht bei der Prüfung des Chlornatriums. Synthese und Eigenschaften des Chlorwasserstoffs (der Salzsäure). Chlorwasser, Einfluß des Lichtes.

§ 41. Vergleichung der neugebildeten Körper mit ihren Komponenten. Chemische Verbindung und Element; doppelter Sinn des Wortes Verbindung. Gehen die Elemente bei der Neubildung eines Körpers zu Grunde oder nicht? Verhalten des Quecksilberoxydes; Möglichkeit der Wiederherstellung der Elemente. Erhaltung des Stoffes. Synthese und Analyse. Additionsprozesse. Homogene Beschaffenheit der Verbindungen. Affinität. Zusammenstellung der vorgekommenen Elemente.

4. Substitution und doppelte Addition.

§ 42. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff = Verbrennung des Wasserstoffs durch gebundenen Sauerstoff. Produkte? Qualitativer Versuch. Reduktion von Eisenoxyd durch Wasserstoff; pyrophorisches Eisen. Reduktion von Kupferoxyd durch Kohle im Glasrohr. Reichliche Kohlensäureentwicklung. Reduktion von Bleioxyd auf Kohle vor dem Lötrohr. Woher das Aufbrausen? Darstellung des Roheisens; Hüttenprozesse; Metallurgie.

§ 43. Reduktion von Wasserdampf durch brennendes Magnesium. Reduktion des Wassers durch Kalium und Natrium. Flammenfärbung. Nachweis der unvollständigen Reduktion durch Erhitzung des Ätznatrons mit Eisen (Wasserstoffentwicklung). Explosivität der braunen Krusten von lange aufbewahrtem Natrium. Reduktion von Chlorwasserstoff durch Kalium oder Natriumamalgam.

§ 44. Kupferoxyd und gasförmiger (trockner) Chlorwasserstoff; Wiederholung des Versuches mit wässeriger Salzsäure und Abdampfen. Schwefeleisen und Chlorwasserstoffsäure: Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs; Zersetzung des brennenden durch eine

kalte Porzellanscherbe. Schwefelwasserstoffwasser. Superoxyde (Braunstein) und Salzsäure; Erklärung der Chlordarstellung. — Einfache und doppelte Wahlverwandtschaft der früheren Chemiker.

Bleiglanz und andere Metallsulfide beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff: Rösten. Doppelte Addition. Reduktion der erhaltenen Oxyde durch Kohle oder Wasserstoff. Metallurgische Behandlung der geschwefelten Erze.

5. Stöchiometrisches.

§ 45. Reduktion von reinem Kupferoxyd durch trocknen Wasserstoff; quantitativer Versuch. Prozentische Zusammensetzung (des Kupferoxydes und) des Wassers; Umrechnung in Volumverhältnisse auf Grund der spezifischen Gewichte; vgl. die beste Knallgasmischung. Zerlegung von Silberoxyd durch Wärme; qualitativer und quantitativer Versuch. Quantitative Synthese des Chlorsilbers. Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff; quantitativer Versuch. Prozentische Zusammensetzung des Chlorsilbers und der Salzsäure. Berechnung der volumetrischen Zusammensetzung der letzteren. Chemische Wage.

Salzsäure; Chlor zu Wasserstoff = 35,5 : 1,
Wasser; Wasserstoff zu Sauerstoff = 1 : 8,
Silberoxyd; Sauerstoff zu Silber = 8 : 108,
Chlorsilber; Silber zu Chlor = 108 : 35,5.

a) Erhaltung der Stoffe bei ihrer chemischen Vereinigung nach Qualität und Quantität; das Gewicht der Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte der Elementarbestandteile. Gesetz der Erhaltung der Masse; Lavoisier.

b) Unabänderliches Gewichtsverhältnis der Elemente einer chemischen Verbindung. Wichtigstes Merkmal einer solchen im Gegensatz zum willkürlichen Gemenge.

c) Die (relative) Gewichtsmenge, in welcher sich ein Element mit einem zweiten verbindet, ist zugleich diejenige, in welcher es sich mit allen übrigen Elementen verbindet (andere Elemente in ihren Verbindungen vertritt). Chemische Äquivalente. —

Synthese von Kohlenoxydgas aus den Elementen; Verbrennung desselben zu Kohlensäure. Bildung und Vorkommen des Kupferoxydules; Nachweis der qualitativen Zusammensetzung desselben. Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung durch Reduktion

(Wasserstoff) oder Oxydation; Umrechnung auf dieselbe Sauerstoffmenge. Synthese der wasserfreien Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoff mittels platinierten Asbestes.

d) die Elemente verbinden sich nicht nur im Verhältnis der Äquivalente, sondern auch nach ganzzahligen Vielfachen derselben. Multiple Proportionen.

§ 46. Daltons Atomtheorie. Molekularer Bau der Verbindungen. Atomgewicht und Molekulargewicht. Berzelius' chemische Zeichensprache. Die gewichtlichen Verhältnisse nicht allein maßgebend bei Bestimmung der Atomgewichte; daher nur bei einzelnen Elementen Übereinstimmung zwischen Atom- und Äquivalentgewicht; sonst nur rationale Verhältnisse dieser Zahlen. Valenz (Wertigkeit, Sättigungskapazität) der Elementaratome. Bestimmte höchste Sättigungskapazität eines jeden Elementes, die aber nicht immer voll in Aktion tritt; daher wechselnde Valenz der Elemente. Die Maßelemente Wasserstoff und Sauerstoff. —

Unabänderlichkeit der chemischen Thatsachen; sekundäre Rolle der Theorieen; HO und H_2O, die phlogistische Theorie.

Atomgewichte der wichtigsten Elemente (in abgerundeten Zahlen)

Name	Symbol	A.-G.	Name	Symbol	A.-G.
Aluminium	Al	27	Kupfer (Cuprum)	Cu	63,5
Antimon (Stibium)	Sb	120	Magnesium	Mg	24
Arsen	As	75	Mangan	Mn	55
Baryum	Ba	137	Natrium	Na	23
Blei (Plumbum)	Pb	207	Nickel	Ni	58,6
Bor	B	11	Phosphor	P	31
Brom	Br	80	Platin	Pt	194,5
Calcium	Ca	40	Quecksilber (Hydrarg.)	Hg	200
Chlor	Cl	35,5	Sauerstoff (Oxygenium)	O	16
Chrom	Cr	52,5	Schwefel (Sulfur)	S	32
Eisen (Ferrum)	Fe	56	Silber (Argentum)	Ag	108
Fluor	F	19	Silicium	Si	28
Gold (Aurum)	Au	196	Stickstoff (Nitrogen.)	N	14
Jod	J	127	Strontium	Sr	87,5
Kalium	K	39	Wasserstoff (Hydrogen.)	H	1
Kobalt (Cobaltum)	Co	58,6	Wismut (Bismutum)	Bi	207,5
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12	Zink (Zincum)	Zn	65
			Zinn (Stannum)	Sn	118

Symbolische Darstellung der chemischen Vorgänge durch die chemische Zeichensprache. Relative Unabhängigkeit der Zeichensprache von theoretischen Vorstellungen. Idealprozeß und Wirklichkeit. Chemische Gleichungen. Stöchiometrie.

Beispiele aus § 31:

$$\left.\begin{array}{l} Cu + O = CuO, \\ Hg + O = HgO, \\ Zn + O = ZnO, \\ Mg + O = MgO. \end{array}\right\} \begin{array}{l} Cu,\ Hg,\ Zn,\ Mg \\ \text{zweiwertig } (\overset{II}{Cu}). \end{array}$$

$$\overset{IV}{Sn} + 2O = SnO_2,\ (\overset{IV}{Sn});$$
$$3Fe + 4O = Fe_3O_4.$$

§ 32. $HgO = Hg + O$. § 34. $H_2 + O = H_2O$. § 35. $C + 2O = \overset{IV}{C}O_2$ $(\overset{IV}{C})$. — § 36. $S + 2O = \overset{IV}{S}O_2$ $(\overset{IV}{S})$. — § 37. $2P + 5O = \overset{V}{P}_2O_5$ $(\overset{V}{P})$. — § 38. $2Na + O = \overset{I}{Na}_2O$; $2K + O = \overset{I}{K}_2O$. — § 39. $Fe + S = FeS$; $2Cu + S = Cu_2S$; $\overset{II}{Hg} + S = \overset{II}{Hg}S$, also hier $(\overset{II}{S})$. — § 40. $Cu + 2Cl = CuCl_2$; $Na + Cl = NaCl$; $H + Cl = HCl$. — § 42. $CuO + 2H = Cu + H_2O$; $2CuO + C = 2Cu + CO_2$; $2PbO + C = 2Pb + CO_2$. — § 43. $H_2O + Mg = MgO + 2H$ (sekundär?); $\overset{I\ II\ I}{HOH} + \overset{I}{Na} = \overset{I\ II\ I}{NaOH} + H$; $HCl + Na = NaCl + H$. — § 44. $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$; $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$; $PbS + 3O = PbO + SO_2$. — § 45. $Ag_2O = 2Ag + O$; $Ag + Cl = AgCl$; $C + 2O = CO_2$; $CO_2 + C = 2\overset{II}{C}O$ $(\overset{II}{C}!)$; $\overset{II}{C}O + O = \overset{IV}{C}O_2 = (\overset{IV}{C}O)O$; $Cu_2O + 2H = 2Cu + H_2O$; $Cu_2O + O = 2CuO$; $\overset{IV}{S}O_2 + O = \overset{VI}{S}O_3 = (\overset{VI}{S}O_2)O$. —

6. Hydrate und Salze.

§ 47. Chloride. Darstellung aus Chlor und Metall; durch doppelte Zersetzung zwischen Metalloxyd und Chlorwasserstoff. Queckſilberoxyd und Salzsäure: $HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$ (Ätzsublimat, stärkstes Antiseptikum). Der Wasserstoff der Salzsäure durch Metalle ersetzbar; verschiedene Anzahl der Säure-

molekülе nach der Wertigkeit des Metalles. Auffassung der Chloride als Abkömmlinge (Derivate) der Salzsäure. Wasserstoffchlorid, Natriumchlorid, Kupferchlorid; chemische Ähnlichkeit. Welche Vorstellung soll das Symbol $Cu\overset{Cl}{Cl}$ ausdrücken? Abweichender Sinn der Schreibart $Cu<\overset{Cl}{Cl}$. — Analoges Verhalten von Brom und Jod; Bromide und Jodide; Halogene; Haloidsalze.

§ 48. Synthese von Natriumoxydhydrat (Natronhydrat, Ätznatron) aus dem Oxyde (durch Verbrennen an der Luft zu erhalten) und Wasser. Gründe für die chemische Bindung des Wassers. $Na_2O + H_2O = 2NaOH$. — Wässerige Salzsäure und festes Ätznatron; Entweichen großer Wasserdampfmengen. Welche drei Wassersorten entweichen hierbei? Unvollständigkeit der Gleichung $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$. Der scharfgetrocknete (Verknisterung) und pulverisierte Rückstand entläßt selbst beim Glühen (Schmelzen) kein Wasser. — Vermischung von wässerigen Lösungen von Ätznatron und Salzsäure. Basis, Säure, Salz. Neutralisation. Titration und Alkalimetrie resp. Acidimetrie. Ausdehnung der Begriffe Basis und Neutralisation (!) auf die Oxyde der schweren Metalle. —

Löschen von gebranntem Kalk: $CaO + H_2O = CaO_2H_2 = \overset{II}{Ca}\overset{OH}{OH}$. Motivierung der letzteren Schreibart. Hydroxylatom. Quantitativer Versuch. Kalkbrei, Kalkmilch, Kalkwasser. $Ca\overset{OH}{OH} + \overset{HCl}{HCl} = Ca\overset{Cl}{Cl} + \overset{HOH}{HOH}$.

§ 49. Auflösen von Eisen und Zink in Salzsäure. Leichtere Löslichkeit der unreinen Metalle; Geruch ꝛc. des entwickelten Wasserstoffs. Kohlenwasserstoffe und status nascendi. Eindampfen der filtrierten Lösungen (Kohle) zur Krystallisation. $\overset{II}{Fe} + \overset{HCl}{HCl} = \overset{II}{Fe}\overset{Cl}{Cl} + \overset{H}{H}$, ebenso verhält sich $\overset{II}{Zn}$. Abweichendes Verhalten von Blei und Kupfer; Putzen kupferner Gegenstände mit verdünnter Salzsäure. Superoxyde (Braunstein, Mennige) und Salzsäure; Erklärung der Chlordarstellung. $\overset{IV}{MnO_2} + 4HCl =$ $\overset{IV}{MnCl_4} + H_2O$, $\overset{IV}{MnCl_4} = \overset{II}{MnCl_2} + 2Cl$.

§ 50. Synthese des Ammoniakgases ($H_3\overset{III}{N}$) aus den Elementen.

Einwirkung von Eisenpulver auf Ätzkali (Wasserstoff), Salpeter (Stickstoff) und ein Gemenge beider Körper. Status nascendi. Nebenprodukt bei der Destillation der stickstoff- und wasserstoffhaltigen Steinkohlen (Gasbereitung). Darstellung des Gases durch Kochen von Ammoniakliquor (Salmiakspiritus). Eigenschaften des Gases und der Lösung. Synthese des Salmiaks aus (trocknem) Ammoniakgas und Chlorwasserstoff, $H_3\overset{III}{N} + HCl = H_3N . HCl = (H_4\overset{V}{N})Cl$. Starke Wärmeentwicklung. Sublimieren von Salmiak. Reaktion von Ammoniakflüssigkeit und wässeriger Salzsäure. Vergleichung von $(H_4N)Cl$ und KCl und ihres Verhaltens; Hypothese des zusammengesetzten Radikales $(H_4\overset{I}{N}) =$ Ammonium. Ammoniumchlorid = Chlorammonium = Salmiak. Auffassung des Ammoniakliquors als $(H_4\overset{V}{N})OH = H_3N + H_2O$; kein eigentliches Hydrat.

§ 51. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (wasserfreie Schwefelsäure) SO_3 durch Destillation rauchender, sog. Nordhäuser Schwefelsäure. Synthese des Schwefelsäurehydrates aus dem Anhydrid und Wasser. Große Heftigkeit der Reaktion: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$. Eigenschaften der englischen Schwefelsäure. Exsikkator. Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure.

§ 52. Darstellung des schwefelsauren Kalis aus Ätzkali und Schwefelsäurehydrat. Stromweises Entweichen von Wasser; sehr heftige Reaktion. Beendigung derselben durch Zuhilfenahme von Wasser und Lakmus; vollständige Neutralisation. Der Abdampfungsrückstand entläßt selbst beim Glühen (Schmelzen) kein Wasser. Salziger Geschmack des Rückstandes. Säure, Basis, Salz. $\begin{matrix}\overset{I}{K}OH\\ \overset{I}{K}OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\overset{II}{(SO_4)} = \begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\overset{II}{(SO_4)} + \begin{matrix}H_2O\\ H_2O\end{matrix}$. Erläuterung und Kritik der älteren Auffassung $K_2O, H_2O + H_2O, SO_3 = K_2O, SO_3 + 2H_2O$. Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat, Wasserstoffsulfat. — Substitution des Wasserstoffs im Schwefelsäurehydrat durch Metallatome. Auffassung des Wassers als Hydroxylwasserstoff $(\overset{I}{H}O)H$. Parallelismus der Prozesse $\begin{matrix}KOH\\ KOH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\overset{II}{(SO_4)} = \begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\overset{II}{(SO_4)} + \begin{matrix}H_2O\\ H_2O\end{matrix}$ und $NaOH + H\overset{I}{(Cl)} = Na\overset{I}{(Cl)} + H_2O$. Säurereste. Hydrosäuren und Oxysäuren. Einbasische und zweibasische (mono- und dihydrische) Säuren. Haloidsalze und Oxysalze.

7. Weitere Arten der Salzbildung.

§ 53. Synthese von kohlensaurem Kalk aus gebranntem Kalk (Marmor) und Kohlensäure $CaO + CO_2 = Ca(\overset{II}{C}O_3)$. Das hypothetische Kohlensäurehydrat $H_2(\overset{II}{C}O_3)$ existiert nicht. Darstellung des kohlensauren Kalkes aus Kohlensäure und Kalkhydrat. $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. Analoges Verhalten des frischen Kalkputzes bei Neubauten; Austreibung des Hydratwassers durch Verbrennen von Kohlen. Vorhandensein von Ätzkalk in sehr alten (römischen) Mörteln. Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser; der Niederschlag ist kohlensaurer Kalk.

Behandlung von Kupfer- und Quecksilberoxyd mit Schwefelsäure. $\overset{II}{Cu}O + H_2SO_4 = \overset{II}{Cu}SO_4 + H_2O$, $\overset{II}{Hg}O + H_2SO_4 = \overset{II}{Hg}SO_4 + H_2O$. Saure Reaktion dieser (neutralen) Salze.

Auflösen von Eisen und Zink in verdünnter Schwefelsäure. $Fe + H_2SO_4 = \overset{II}{Fe}SO_4 + 2H$, $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$. Abdampfen zur Kryställisation. Die konzentrierte Säure ist wirkungslos; chemisch reines (und homogenes) Zink auch in verdünnter Säure unslöslich. Saure Reaktion dieser Vitriole.

Synthese des schwefelsauren Ammoniaks aus den Komponenten: $\left.\begin{matrix}\overset{III}{H_3N}\\ \overset{III}{H_3N}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}(\overset{II}{S}O_4) = \left.\begin{matrix}\overset{V}{H_4N}\\ \overset{V}{H_4N}\end{matrix}\right\}(\overset{II}{S}O_4)$. Vollständige Neutralisation; die Kryställe ohne Rückstand flüchtig.

8. Zerlegung der Salze.

§ 54. Zerlegung von kohlensaurem Kalk (Marmor) durch Salzsäure: $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$. Darstellung und Eigenschaften der Kohlensäure. Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser bis zur Auflösung des anfänglich gebildeten Niederschlages und Zerlegung des sauren kohlensauren Kalkes durch Erhitzen: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$; $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = \overset{II}{Ca}\left\{\begin{matrix}HCO_3\\ HCO_3\end{matrix}\right.$ und umgekehrt. Wichtigkeit der letzteren Prozesse für den Aufbau der Erdrinde. Sodawasser; flüssige und feste Kohlensäure. Darstellung der verschiedenen Chlorcalciumsorten.

§ 55. Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure: $NaCl + \overset{H}{H}(SO_4) = \overset{Na}{H}(SO_4) + HCl$. Saure und neutrale Salze der mehrbasischen Säuren; Eigenschaften der Salzsäure. — Untersuchung des Rückstandes vom chlorsauren Kali (bei der Sauerstoffbereitung) durch Schwefelsäure. Empirische Zusammensetzung der chlorsauren Salze und der Chlorsäure. Erklärung der Sauerstoffdarstellung. Chlorsaures Kali als energisches Oxydationsmittel. Schwedische Streichhölzchen.

§ 56. Darstellung von Salpetersäure aus Kalisalpeter und Schwefelsäure: $KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$. Eigenschaften der konzentrierten und verdünnten Säure. Salpeter und Schießpulver. — Darstellung der wasserfreien Chromsäure durch Zersetzung von rotem chromsauren Kali durch Schwefelsäure. Überführung in Chromoxyd durch reduzierende Agentien $2CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$. — Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Lösungen von Kupfer- und Zinkvitriol. Verschiedenes Verhalten der Lösungen; Möglichkeit der Trennung eines Gemisches. — Zersetzung von kohlensaurem Natron in der Glühhitze durch Sand (Kieselsäure SiO_2) in Kohlensäure und kieselsaures Natron (Wasserglas). Zerlegung des kieselsauren Natrons durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Abscheidung von Kieselsäurehydrat.

§ 57. Chlorcalcium und Kalilauge: $CaCl_2 + \overset{KOH}{KOH} = Ca\overset{OH}{OH} + \overset{KCl}{KCl}$. Niederschläge (Präzipitate). Was tritt bei starker Verdünnung der Lösungen ein?

Schwefelsaures Kupferoxyd und Kalilauge: $CuSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2$. Verhalten des Kupferoxydhydrates beim Erwärmen. Nachweis des Hydratwassers: $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$.

Quecksilberchlorid und Kalilauge: $HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + HgO + H_2O$. Unterschied von Kupfer? Darstellung der Metalloxyde auf nassem Wege (Salpetersäure!)

Salmiak und (reines) Ätzkali:

$$\overset{V}{H_4N}Cl + KOH = KCl + \overset{III}{H_3N} + H_2O;$$

Erkennung der Ammoniumverbindungen. Darstellung des Ammoniakgases aus Salmiak (oder schwefelsaurem Ammoniumoxyd) und Ätzkalk: $2H_4NCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_3N + 2H_2O$. Riechfläschchen. Unterschied von den übrigen Salzen.

§ 58. Dissoziation der Salze bei höherer Temperatur. Brennen von Kalkstein (Marmor, Kalkspat); qualitativer und quantitativer Versuch. Vergleichende Prüfung von rohem und gebranntem Kalk durch Salzsäure. Darstellung des gebrannten Kalkes im Großen; Luft- und Wassermörtel. — Dissoziation des Kupfervitriols in starker Glühhitze; doppelter Nachweis der Spaltungsprodukte. Einfluß der Anwesenheit der Spaltungsprodukte auf die weitere Zersetzung.

§ 59. Wechselzersetzung der Salze. Salpetersaures Silberoxyd und Kochsalz: $AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl$. Einwirkung des Lichtes. Photographie; Bestätigung der Analyse des Chlorsilbers. — Chlorbaryum und schwefelsaures Kali: $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$. — Salpetersaures Bleioxyd und chromsaures Kali $\overset{II}{Pb}(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$. — Weshalb die beiden ersten Umsetzungen besonders merkwürdig? Stete Zersetzung zu Gunsten des unlöslichen Salzes. Ursache die Unlöslichkeit des betreffenden Salzes selbst, welche die weitere Verschiebbarkeit der Teilchen verhindert. Konzentrierte und verdünnte Lösungen; Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nach Clausius.

§ 60. Zersetzung von Kupfervitriol durch metallisches Eisen oder Zink: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$. Zersetzung von Höllensteinlösung durch Kupfer oder Quecksilber: $2AgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$. — Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd durch einen Zinkstab (Bleibaum). — Zersetzung von Chlorsilber durch Zink in sehr verdünnter Salzsäure: $2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag$; das Chlorsilber ist etwas löslich in HCl. Chemische Spannungsreihe: Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber.

§ 61. Zersetzung einer (gesättigten) Kupfervitriollösung durch den galvanischen Strom in Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff;

$$\overset{+}{\quad} \qquad \overset{-}{\quad}$$

primär: $CuSO_4 = Cu + SO_4$; sekundär: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$. Elektrolyse und Elektrolyte; Anode, Kathode, Anion, Kation, Ionten. Weshalb heißt Kupfer ein elektropositiver Körper, der Säurerest elektronegativ? Einfluß, eventuell Zerstörung der Anode durch den naszierenden Sauerstoff; besonderer Fall der kupfernen Anode.

Galvanoplastik; Versilbern, Vergolden ꝛc.; Nachbildung von plastischen Kunstwerken aller Art; metallurgische Darstellung von reinem Kupfer.

Elektrolyse einer Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) oder salpetersaurem Kali im zweischenkligen Glasrohr; scheinbare Wasserzersetzung. Kontrolle durch empfindliche (violette) Lakmustinktur oder den Farbstoff des Rotkrautes; gleichzeitige Spaltung in Säure und Basis. Primär: $Na_2SO_4 = 2\overset{+}{Na} + \overset{-}{SO_4}$; sekundär an der Kathode: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + 2\overset{+}{H}$, an der Anode: $\overset{-}{SO_4} + H_2O = H_2SO_4 + \overline{O}$.

§ 62. Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (sog. Wasserzersetzung) und getrenntes Auffangen der Gase: 1) $H_2SO_4 = \overset{+}{H_2} + \overset{-}{SO_4}$; 2) $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + \overline{O}$. Beobachtung der Volumverhältnisse; Kritik der älteren Auffassung. Die Grothußsche Theorie und ihre spätere Amendierung durch Clausius. Demonstration der ungemein geringen Leitungsfähigkeit des destillierten Wassers. Unmöglichkeit absolut reines H_2O herzustellen. Die Schwefelsäure ersetzbar durch schwefelsaures Natron und manche anderen Sauerstoffsalze. Knallgas; Voltameter.

§ 63. Abscheidung der gleichen (getrennten oder vereinigten) Gasmengen in zwei und mehr Wasserzersetzungsapparaten durch denselben Strom: Gleichzeitige Elektrolyse von angesäuertem Wasser und Salzsäure oder Ammoniakliquor durch denselben Strom. Auftreten der Ionten im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente. Faradaysches Gesetz.

Kleine Abweichungen vom normalen Volumverhältnis. Geruch des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs. Inniger Zusammenhang der chemischen und elektrischen Kräfte. Scheinbarer Widerspruch des Faradayschen Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion mit der ebenfalls thatsächlich beobachteten großen Verschiedenheit der Affinität der einzelnen Stoffe. Bedeutung des flüssigen Aggregatzustandes.

9. Zur Theorie der Flamme.

§ 64. Trockne Destillation von Sägespähnen aus einer Retorte mit tubulierter Vorlage. Anzünden der entweichenden Gase und Dämpfe (Unterschied?). Nachweis des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dem brennenden Gemisch. Teilweise Kondensation der

flüchtigen Produkte in der Vorlage. Saure Reaktion des Produktes; Holzessig. Holzkohlen; Meiler.

Wiederholung des Versuches mit einer größeren Quantität Steinkohlen. Kokes, Teer, Ammoniakwasser, Gase und Dämpfe. Fabrikation des Leuchtgases.

Erhitzen von Rüböl oder Kolophonium im bedeckten Tiegel. Große Komplikation dieser Zersetzungsprozesse. — Organische Chemie. —

§ 65. Anzünden einer Papierdüte und Prüfung des aus der Spitze austretenden „Rauches". Ausblasen einer Kerzenflamme und Anzünden der aufsteigenden Dämpfe in einiger Entfernung vom Dochte. Zwiefache Behandlung einer Flamme (eines Bunsenbrenners) durch ein feinmaschiges Drahtnetz. Abkühlung des Dampfgemisches unter seine Entzündungstemperatur; Davysche Sicherheitslampe. Analogie der rußenden (blakenden) Flammen; Wirkung der Zuggläser (Zylinder).

§ 66. Leuchtendmachen einer Wasserstoffflamme durch Platindraht, Kalk oder beigemengte Benzindämpfe. Nachweis des Kohlenstoffgehaltes des Benzins durch Kohlensäurebildung und Abkühlung der Flamme. — Bau einer Kerzenflamme; Prüfung durch ein S-förmig gebogenes Glasröhrchen und ein Papierblatt. Ursache des Leuchtens. Verhalten eines Bunsenschen Brenners, sowie der Phosphor- und Magnesiumflamme. — Entsprechender Bau der Leuchtgasflamme. Jede Kerzenflamme eine Gasfabrik im Kleinen. Die umgekehrten Flammen; sog. homogene und nicht homogene Flammen. Wann verbrennt ein Körper mit Flamme?

Verbrennung von Holz, Steinkohlen, Braunkohlen ꝛc. in Öfen. Gehörige Regulierung des Luftzutrittes; deutsche und russische Schornsteine. Möglichkeit der Bildung von Kohlenoxydgas. Verschiedener Heizwert der Materialien; Angabe nach Kalorieen (1 kg Steinkohle = 7—8000 Cal.); Kompliziertheit der alltäglichen Oxydationsprozesse.

III.

Allgemeine (physikalische) Chemie.

1. Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen. Molekulartheorie.

Wiederholung von § 45 und 46.

§ 67. a) Elektrolyse von wässeriger Salzsäure; Auftreten gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff. Vereinigung des elektrolytisch entwickelten Gasgemisches im Glasrohre durch Belichtung. Keine Verdichtung; 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor geben 2 Vol. Chlorwasserstoff. Erwärmen von Kalium im abgesperrten Volumen Salzsäure; 1 Vol. Salzsäure enthält $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas. 1 Vol. Salzsäure wiegt 18,25 Gtle., ab $^1/_2$ Vol. Wasserstoff = 0,5 Gtle., bleibt Rest 17,75 Gtle. Chlor = $^1/_2$ Volumen.

Analoge Volumverhältnisse bei der Bildung von Bromwasserstoff § 100, Jodwasserstoff § 101, Stickoxyd § 113, Kohlenoxyd § 128.

Was geschieht mit einem Überschuß an Wasserstoff oder Chlor? Vereinigen sich zwei gasförmige Elemente zu gleichen Raumteilen, so ist das Produktvolum gleich der Summe der Volumina.

b) Eudiometrische Untersuchung von Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Beschreibung des Hofmannschen Apparates, um das Volumen des Wasserdampfes zu bestimmen. 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff verdichten sich zu 2 Vol. Wasserdampf. — Analoge Volumverhältnisse bei der Bildung von schwefliger Säure § 104, Schwefelwasserstoff § 108, Stickoxydul § 113, Stickstoffdioxyd § 111, Kohlensäure § 128, Chlormonoxyd § 99.

Vereinigen sich zwei gasförmige Elemente im Raumverhältnis von 2 : 1, so ist das Produktvolum = $^2/_3$ der Summe der Volumina; 3 Vol. verdichten sich zu 2 Volumen.

c) Zersetzung von Ammoniakgas durch den Funkenstrom; 2 Vol. geben 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff. Kontrolle durch Verpuffen mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff. Berechnung des Volumgewichts des Ammoniakgases. — Indirekter Nachweis der volumetrischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch die Chlorröhre: 3 Vol. Chlor mit überschüssigem Ammoniakliquor behandelt liefern 1 Vol. Stickstoff. Das Chlor wurde durch Aufnahme eines gleichen Volumens Wasserstoff in Salzsäure (Salmiak) übergeführt; es kommen also auf 1 Vol. Stickstoff 3 Vol. Wasserstoff.

Vereinigen sich zwei Gase im Verhältnis von 3 : 1, so ist das Produktvolumen $^2/_4$ von der Summe der Volumina; 4 Rtle. verdichten sich zu 2 Rtlen.

d) 1 Vol. Grubengas (Methan) erfordert im Eudiometer 2 Vol. Sauerstoff und bildet (außer flüssigem Wasser) 1 Rtl. Kohlensäure. Da 1 Rtl. Kohlensäure 1 Rtl. Sauerstoff enthält, so wurde die Hälfte des Sauerstoffes zur Bildung von Wasser, die andere Hälfte zur Kohlensäurebildung gebraucht. 1 Vol. Grubengas erfordert also 1 Vol. Sauerstoff zur Wasserbildung und enthält daher 2 Vol. Wasserstoff = 2 Gtle. Da 1 Vol. Methan = 8 Gtlen., so enthält dasselbe 6 Gtle. Kohlenstoff = $^1/_2$ Vol. des hypothetischen Kohlengases. 2 Vol. Grubengas enthalten also 4 Vol. Wasserstoff auf 12 Gtle. = 1 Vol. Kohlengas.

Analoge Zusammensetzung des Siliciumchlorides § 133.

Vereinigen sich zwei gasförmige Elemente im Verhältnis von 4 : 1, so beträgt das Volumen $^2/_5$ der Summe der Volumina; 5 Rtle. verdichten sich zu 2 Rtlen.

§ 68. e) Zerlegung von Phosphorwasserstoff durch Kupfer bei Glühhitze in Phosphorkupfer und Wasserstoff; das Vol. wird das $^3/_2$fache. Die Gewichtsanalyse liefert 31 Gtle. Phosphor auf 3 Gtle. Wasserstoff. 1 Vol. Phosphorwasserstoff enthält $^3/_2$ Vol. Wasserstoff = 1,5 Gtle., also $^{31}/_2$ = 15,5 Gtle. Phosphordampf. Da das Volumgewicht desselben 62 ist, so repräsentieren 15,5 Gtle. $^1/_4$ Vol. Phosphordampf. Es enthält also 1 Vol. Phosphorwasserstoff (17 Gtle.) $^1/_4$ Vol. Phosphorgas und $^3/_2$ Vol. Wasserstoff, oder 4 Vol. enthalten 1 Vol. Phosphorgas und 6 Vol. Wasserstoff. Dasselbe gilt für den Arsenwasserstoff, § 129. — Das Volumgewicht des Phosphorchlorürs ist 68,75; die Gewichtsanalyse liefert 22,5 Gtle. Phosphor auf 77,5 Chlor, also in

1 Vol. = 68,75 Gtlen. 15,5 Gtle. = $^1/_4$ Vol. Phosphordampf und 53,25 = $^3/_2$. 35,5 Gtle. = $^3/_2$ Vol. Chlor, ganz analog dem Phosphorwasserstoff. — Es vereinigen sich also 6 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Phosphor- oder Arsengas zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff bzw. Arsenwasserstoff.

Drückt man also die Volumverhältnisse in kleinsten ganzen Zahlen aus, so ist das Produktvolumen 2, bei Phosphor und Arsen 4.

§ 69. Hypothese Avogadros (1811): Gleiche Raumteile aller Gase, einfacher wie zusammengesetzter, enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen; das Molekül der gasförmigen Elemente ist die chemische Verbindung von zwei, bei Phosphor und Arsen von vier (gleichartigen) Atomen.

$$n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = n\,\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

1 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Chlor 2 Vol. Salzsäure
n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle

$$n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wassergas
2n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle

$$3n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} = 2nH_3N$$

3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Stickstoff 2 Vol. Ammoniak
3n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle

$$4n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\,\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\} = 2nH_4C$$

4 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Kohlenstoff 2 Vol. Methan
4n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle

$$6n\,\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + nP_4 = 4nH_3P$$

6 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Phosphorgas 4 Vol. Phosphorwasserstoff
6n Moleküle n Moleküle (P_4) 4n Moleküle

Auffassung aller chemischen Prozesse, auch der Additionsprozesse und der einfachen Substitutionsprozesse, als einer Wechselzersetzung gegebener Moleküle. Atomistische und Molekulargleichungen, cf. § 46 und § 166.

§ 70. Die Annahme einer gleichen Anzahl kleinster Teilchen in gleichen Raumteilen aller Gase aus physikalischen Überlegungen

entsprungen (Gay-Lüssac-Mariottesches Gesetz). Demnach müssen sich die Gewichte der kleinsten Teilchen wie die Volumgewichte der Gase verhalten. Diese sind, wenn das Gewicht eines Raumteiles Wasserstoff = 1 gesetzt wird, für Sauerstoff 16, Chlor 35,5, Brom 80, Stickstoff 14, Wassergas 9, Stickoxyd 15, Kohlenoxyd 14. Dieselben Zahlen repräsentieren demnach die relativen Gewichte der kleinsten Massenteilchen der betr. Gase, wenn das Gewicht des Massenteilchens Wasserstoff = 1 gesetzt wird. — Notwendige Annahme einer weiteren (chemischen) Teilbarkeit der (physikalisch) kleinsten Teilchen auch der Elemente, nachgewiesen aus den Volumverhältnissen der Salzsäure und des Wassers. Das Stickoxyd und Daltons Einwürfe. Eigentliches Verdienst Avogadros in der Unterscheidung der molécules constituantes (Moleküle) und molécules élémentaires (Atome). Da das Molekül Wasserstoff demnach (mindestens) als $H_2 = 2$ anzusehen ist, so sind die auf Wasserstoff = 1 bezogenen Gasvolumgewichte zu verdoppeln, um die Molekulargewichte zu erhalten. Für die gasförmigen Elemente sind die Volumgewichte also gleich dem Atomgewicht. H_2, O_2, NO, HCl, H_2O, H_3N, CO_2 repräsentieren unter vergleichbaren Verhältnissen die Gewichte gleicher Volumina dieser Gase. Vollständige Bedeutung der Formeln H_2O, H_3N, CO_2 ꝛc. und der entsprechenden Molekulargleichungen wie $C_2 + 2O_2 = 2CO_2$.

Kontrolle der schwierig zu bestimmenden Dampfdichten durch Rechnung; „theoretische“ (berechnete) und „gefundene“ Dampfdichte. Kleine Abweichungen unvermeidlich wegen des Idealcharakters des Gay-Lüssac-Mariotteschen Gesetzes. Größere Abweichungen siehe Dissoziation, ferner Schwefel, Jod, Quecksilber.

Das Volumgewicht der atmosphärischen Luft auf H = 1 bezogen ist 1 : 0,06926 = 14,436; das Doppelte hiervon 28,872 ist zwar nicht das Molekulargewicht der Luft, da dieselbe ein Gemenge ist, sondern das Durchschnittsgewicht von $^4/_5$ Molekül Stickstoff und $^1/_5$ Molekül Sauerstoff. Ist s das auf Luft = 1 bezogene Volumgewicht eines Gases (Dampfes), so ist 28,872 . s das Molekulargewicht und umgekehrt. Gebrauch des Avogadroschen Gesetzes zur Ermittelung des Molekulargewichtes. Anwendbarkeit sehr beschränkt, weshalb? — Unzulässigkeit der atomistisch-graphischen Gleichungen; unbewiesene und überflüssige Annahme, daß das Molekül den doppelten Raum eines Atoms (H) einnehme.

2. Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von physikalischen Bedingungen.

§ 71. Status nascendi. — Schwierige und nur partielle Vereinigung von Schwefelgas und Wasserstoff. Reduktion von Schwefelsilber oder Schwefelantimon durch Wasserstoff. Schwefeleisen und verdünnte Säuren. Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure. Bildung und Nachweis von Ammoniumnitrat beim Auflösen von Zink in Salpetersäure. Einwirkung naszierenden und fertigen Wasserstoffs auf Chromsäure. Bunsensche und Grovesche Batterie. Einwirkung des naszierenden Sauerstoffs auf kupferne oder bleierne Anoden. Akkumulatoren. Indifferenz des Stickstoffs.

Die Molekule der Elemente z. T. sehr feste Verbindungen der gleichen Elementaratome. Bei jeder Reaktion zwischen zwei Molekülen muß der Zusammenhang derselben erst zerrissen werden; momentane Isolierung der Atome im status nascendi. Lockerung der Bindung der Atome durch Wärmezufuhr.

§ 72. Innige Berührung und Aggregatzustand. Löslichkeitsverhältnisse. — Fein zerteiltes Antimon und große Stücke desselben in Chlor. Wirkung der Affinität nur in unmittelbarer Nähe. Indifferenz der wasserfreien resp. unlöslichen Säuren und Basen gegen Pflanzenfarbstoffe. Brausepulver; corpora non agunt nisi fluida? Zersetzung von kohlensaurem Kali selbst durch verdünnte Essigsäure. Zersetzung von kohlensaurem Natron, Kochsalz und Glaubersalz durch Kieselsäure und Borsäure in der Glühhitze. Zersetzung von Salpeter durch Schwefelsäure; Zersetzung eines trocknen Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kalk. Einfluß der Flüchtigkeit.

Zersetzung von Wasserglas und Borax durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, durch Kohlensäure. Zersetzung einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali durch Kohlensäure. Zersetzung von Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Ammon. Zersetzung von Glaubersalz durch salpetersauren Baryt, von Höllenstein durch Kochsalz. Einfluß der Unlöslichkeit.

Zwei Salzlösungen zersetzen sich stets zu Gunsten der Bildung eines unlöslichen Salzes (Berthollet).

§ 73. Auflösen von Chlorkalium in einer siedenden Auflösung von Natronsalpeter und Abdampfen der kochenden Lösung.

Fabrikmäßige Darstellung des Kalisalpeters; Chilesalpeter und Staßfurter Salze. Kohlensaurer Baryt und konzentrierte und verdünnte Salpetersäure. Ammoniaksodaprozeß § 137. Einfluß der Schwerlöslichkeit.

§ 74. Wärme und Affinität; Thermochemisches. — Wiederholung der grundlegenden Sätze über mechanische Kraft und Arbeit. Schwerkraft und allgemeine Massenanziehung; stabiles, labiles, indifferentes Gleichgewicht. Stoß. Auffassung der relativen Lage (Distanz) zweier Massenteilchen als eines speziellen Kraftverhältnisses (Fallkraft, Kraftdistanz, Energie der Lage; gespannte Feder). Das mechanische Wärmeäquivalent. Positive und negative Arbeit und zugehörige Wärmeerscheinungen. Prinzip der Erhaltung der Kraft.

§ 75. Da die Vereinigung von Atomen zu Molekülen als die Folge der chemischen Anziehung (Affinität) der einzelnen Atome aufgefaßt wird, so ist die Neubildung eines einzelnen Moleküles aus seinen Atomen notwendig mit dem Freiwerden von Wärme verbunden; die Trennung der Atome eines Moleküles (entgegen der chemischen Anziehung) ist von Wärmeabsorption begleitet. Jede chemische Reaktion (Wechselzersetzung gegebener Moleküle) begreift also zwei Prozesse 1) Trennung der Atome der ursprünglichen Moleküle (Wärmeabsorption), 2) Vereinigung der Atome zu neuen Molekülen (Wärmeentwicklung). Bei der Bildung von Salzsäure wird Wärme frei; es überwiegt die Wärmeentwicklung bei der Bildung der HCl Moleküle. HCl festeres Molekül als H_2 und Cl_2. Bedeutung der Gleichungen

$$(H_2) + (Cl_2) = 2(HCl) + 44 \text{ Cal.}$$

$$(H_2) + (Cl_2) = 2(HCl) + (2x_{12} - x_{11} - x_{22}) \text{ Cal.}$$

73 g Salzsäure liefern 44 Großkalorieen. Die Oxyde haben meist eine geringere Bildungswärme als die Chloride; festerer Bau des Sauerstoffmoleküles gegenüber dem Chlormolekül. Dagegen $2(HCl) = 44$ Cal., $(H_2O) = 58{,}2$ Cal. Dissoziation des Chlormoleküles in hoher Temperatur. Trotzdem ist O negativ gegen Cl. — Exothermische (direkte) Prozesse; Verlust an chemischer Energie; abgelaufene Feder; Herstellung des stabilen Gleichgewichts. Analogie der Wärmetönung bei der Veränderung des Aggregatzustandes. Die sog. Additionsprozesse meist exothermisch; die freiwerdende Wärmemenge (Lichtentwicklung) oft sehr bedeutend, bis zur Weißglut des neugebildeten Körpers. Oxydationsprozesse (Wasserbildung).

Analogie der komplizierteren Fälle; Hydratisierung des gebrannten Kalkes und des Schwefeltrioxydes; Kalium und Wasser; Aufnahme des Kryſtallwaſſers. Die exothermiſchen Prozeſſe nächſt den Sonnenſtrahlen allgemeinſte Wärme- und Kraftquelle. Heizung. Die intramolekularen Oxydationen bei der tieriſchen Atmung. Alkoholgärung.

§ 76. Manche exothermiſchen Prozeſſe erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur (Jodqueckſilber, Chlorantimon); die meiſten müſſen durch eine begrenzte Zufuhr von Wärme (Licht oder ſonſt Arbeit) zu einem Teil des Gemiſches eingeleitet werden; der Prozeß geht dann von ſelbſt zu Ende. Die erſten Portionen der freiwerdenden Wärme müſſen groß genug ſein, um die Nachbarteilchen über die labile Gleichgewichtslage hinauszuführen. Chlorknallgas und direktes Sonnenlicht; Syntheſe des Schwefeleiſens; Brennen von großen und kleinen Schwefelſtücken; Feuerbrand und Wind; Wirkung des diffuſen Tageslichtes auf Chlorknallgas und Aufbewahrung von Chlorwaſſer; Raſenbleiche. Entzündungstemperatur und Bildungswärme. — Da die anfängliche Erwärmung die Atome nur in die labile Gleichgewichtslage bringt (auslöſend wirkt), ohne an der Reaktion ſelbſt teilzunehmen, ſo ſind die exothermiſchen Prozeſſe durch Abkühlung in der Regel nicht rückgängig zu machen.

§ 77. Zur Zerſtörung der exothermiſchen Verbindungen müſſen die bei der Bildung verloren gegangenen Kalorieen als ſolche oder durch Arbeitsleiſtung fremder Kraftquellen wieder hinzugefügt werden: endothermiſche Zerſetzungen. Leichte Zerſetzbarkeit von ſchwach exothermiſchen, große Beſtändigkeit aller ſtark exothermiſchen Verbindungen. Zerlegung von Silberoxyd durch Erwärmen und Belichtung. Bildung und Zerſetzung von Queckſilberoxyd durch Erwärmen, geringer Unterſchied der Temperaturen. Zerlegung von Ammoniakgas durch den Funkenſtrom, Zerlegung von Queckſilberoxydul und Chlorſilber durch das Licht; Photographie, beſondere Wirkſamkeit der violetten und ultravioletten Strahlen. Elektrolytiſche Zerſetzung exothermiſcher Verbindungen. Zerſetzung der Hydrate.

Daß die Zerſetzung vieler exothermiſcher Verbindungen (der Elemente) allein durch die Wärmezufuhr, alſo entgegengeſetzt dem Wirken der chemiſchen Kräfte bewirkt wird, folgt daraus, daß dieſe Prozeſſe durch Abkühlung rückgängig gemacht werden können.

Dissoziation; Unvollständigkeit derselben; Anfangs- und Endtemperatur. Dissoziation des Wasserdampfes in heftiger Weißglut, des kohlensauren Kalkes, der wasserhaltigen Krystalle. Dissoziation des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure, Vereinigung beim Wiedererkalten. Das Volumgewicht des „Salmiakdampfes" ist zu 13,375 beobachtet, die Formel H_4NCl liefert dagegen das Molekulargewicht 53,5 und das Volumgewicht 26,75 also das Doppelte des beobachteten Wertes. Die Annahme der Dissoziation erklärt die Zahlen, da der Zerfall $H_4NCl = H_3N + HCl$ eine Verdoppelung des Volumens bedeutet. Verzinnen der kupfernen Lötkolben. Zersetzung des Joddampfes in hoher Temperatur: $J_2 = J + J$; Berechnung des Zersetzungsgrades aus der beobachteten abnormen „Dampfdichte". Dissoziation von Kupfervitriol und des kohlensauren Kalkes im geschlossenen Raum; Dissoziationsspannung. Analogie mit dem Verhalten der gesättigten Dämpfe. Vgl. Natriumwasserstoff. Bildung des Chlorhydrates beim Abkühlen von Chlorwasser. — Wahrscheinliche Dissoziation auch der beständigsten (höchst exothermischen) Verbindungen durch genügend starke Wärmezufuhr. Die Spektralanalyse und Beschaffenheit der Sonnen- und Fixsternatmosphäre. Nicht alle endothermischen Zersetzungen sind durch Abkühlen rückgängig zu machen wegen des gleichzeitigen Wechsels der Wertigkeit. Erhitzen von $\overset{VI}{S}O_3$ oder $K\overset{V}{Cl}O_3$ und Abkühlen von $\overset{IV}{S}O_2$ und $K\overset{I}{Cl}$ in überschüssigem Sauerstoff.

§ 78. Auch die sog. Kontakt- oder katalytischen Wirkungen poröser Körper und gewisser Metalle beruhen auf der Wärme, welche bei der Verdichtung der Gase frei wird, wodurch die Elemente bis zur Verbindungstemperatur erhitzt werden. Partielle Wasserbildung bei starker (mechanischer) Kompression des Knallgases. Absorptionsvermögen der feinzerteilten Kohle für Gase (Wasserdampf) und riechende Stoffe bis zur Selbstentzündung der Kohle. Gebrauch der gepulverten Kohle als Antiseptikum; energische und geruchlose Verwesung von Kadavern, die mit Kohlenpulver bestreut wurden; starke Bildung von Nitraten. Ozonbildung? Leiten von Wasserstoff über mit Chlor gesättigte Holzkohle; reichliche Salzsäurebildung auch bei Abschluß des Lichtes. Es wird um so mehr Gas verdichtet, je leichter dasselbe kondensierbar ist; vielleicht Cagniardscher Übergangszustand. Gasverdichtung des Platins, namentlich im feinverteilten Zustande (Platinschwamm und Platin-

mohr). Nachweis der Gasschicht durch die Wage. Entzündung von Knallgas; Kohle und zerstoßenes Glas von viel schwächerer Wirkung; vgl. § 171.

§ 79. Der Übergang aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen vielfach mit Verdichtung verbunden; deshalb Wärmeentwicklung auch ohne Änderung des Aggregatzustandes. Kohlenstoff, Schwefel, Bor, Silicium, Chromoxyd; die krystallisierten Körper eben deshalb schwerer verbindbar. Kombinierte Wirkung bei der Krystallisation des amorphen Arseniks aus salzsaurer Lösung. Stark exothermischer Übergang der gelben rhombischen Krystalle von Queckſilberjodid in die roten quadratischen Krystalle unter ruckweisen Bewegungen; die geringste lokale Erschütterung genügt, um den Prozeß einzuleiten. Umkehrung des Prozesses durch Wärmezufuhr. Ähnliche Verhältnisse des Schwefels. Einwirkung sog. indifferenter Gasströme auf amorphe Substanzen bei hinreichender Erwärmung. Manganoxydul und Wasserstoff mit wenig Salzsäure; amorphes Eisenoxyd und Chlorwasserstoffgas. Wahrscheinlich reziproke Reaktionen im Gleichgewicht.

Auch Elektrizität, Stoß und Reibung können als Wärmeproduzenten (vielleicht auch direkt) die zur Einleitung einer exothermischen Reaktion nötige Arbeit liefern. Entzündung von Knallgas durch den elektrischen Funken; elektrische Pistole. Streichzündhölzchen. Zusammenreiben von Schwefel und Queckſilber.

§ 80. Manche Verbindungen erfolgen unter Wärmeabsorption (negative Bildungswärme, Energiezufuhr), z. B. Stickoxyd; der Vorgang kann deshalb unmöglich in der bloßen Vereinigung einzelner Stickstoff- und Sauerstoffatome bestehen. In der That ist der Vorgang

$$(N_2) + (O_2) = (NO) + (NO) - 41{,}34 \text{ Cal.}$$

Die Wärmeabsorption zur Trennung der O- und N-Atome von einander überwiegt hier die Wärmeentwicklung bei der Bildung der NO-Moleküle. Aus der Gleichung $(N_2, O_2) = -41{,}34$ Cal. folgt, daß die Bildungswärme der N_2-Moleküle plus der Bildungswärme der O_2-Moleküle jedenfalls viel größer ist als 41,34 Cal. Namentlich ist die Bindung der N-Atome im Moleküle N_2 eine sehr feste, daher das träge Verhalten des gew. Stickstoffes. Die endothermischen (indirekten) Verbindungen bedürfen zu ihrer Entstehung der ununterbrochenen Zufuhr fremder Energie, setzen sich also nicht von selbst fort. Bildung von Ozon und rotem Phosphor.

§ 81. Parallelismus der endothermischen Verbindungen mit einer gespannten Feder oder einem gehobenen Gewicht. Labile Gleichgewichtslage und Energiegehalt. Für die Zersetzung endothermischer Verbindungen gilt dasselbe wie von der Entstehung exothermischer Verbindungen; es sind stark exothermische (direkte) Vorgänge (Freiwerden von Energie), die einmal lokal eingeleitet von selbst zu Ende kommen. Explosionen. — Zersetzung von Jodstickstoff $(NJ_3) + (NJ_3) = (N_2) + 3(J_2) + q$ Cal. unter starker Licht- und Wärmeentwicklung. Chlorstickstoff. Explosion des Dynamits durch den starken Luftdruck eines explodierenden Zündhütchens. Explosion von rotem Phosphor (oder Schwefel) mit chlorsaurem Kali durch Stoß. Schwedische Zündhölzchen.

Knallquecksilber, Schießbaumwolle, Schießpulver. — Herstellung des stabilen Gleichgewichts.

In Wahrheit kollidieren bei jeder chemischen Reaktion (Wechselzersetzung) endothermische und exothermische Prozesse; für die Benennung ist der Erfolg der Gesamtreaktion maßgebend.

§ 82. Häufige Kollision von physikalischen Vorgängen wie Änderungen des Aggregatzustandes, des Druckes, der Temperatur ꝛc. mit den thermochemischen Vorgängen im engeren Sinne. Explosion von Knallgas. Die bei einem chemischen Prozeß beobachtete Wärmeentbindung (Absorption) ist also das Äquivalent der algebraischen Summe aller dabei geleisteten (physikalischen und chemischen) Arbeiten.

Da die Arbeitsleistung von Zentralkräften nur abhängig ist vom Anfangs- und Endzustande des Systems, so ist auch die äquivalente Wärmeentwicklung (Absorption) nur vom Anfangs- und Endzustand, aber nicht von der Art und Folge der Zwischenzustände abhängig. Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure. Gleichgültigkeit der Zeit.

Erhöhung und Erschöpfung der chemischen Energie. Diskussion der Gleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + q$ Cal. Energieverlust bei diesem Prozesse. Bildung von Kohlenwasserstoffen ꝛc. im Chlorophyllapparate der Pflanzen durch Belichtung; Verbrennung derselben im Tierkörper. Sonnenlicht und Arbeitsfähigkeit des tierischen Körpers.

Ein chemischer Prozeß (ohne Zufuhr fremder Arbeit) nur möglich, wenn bei demselben Wärme entbunden werden kann z. B. $(ZnO) + 2(HCl\ gasf.) = (ZnCl_2) + (H_2O\ gasf.) + (97{,}2 + 58{,}2 - 86{,}4 - 2{,}22)$ Cal. Wichtigkeit der thermochemischen Daten.

Die Lebhaftigkeit der Prozesse ist der Zahl der beobachteten Kalorieen nicht proportional (Differenznatur dieser Zahlen), wie überhaupt die Wärmeerscheinungen allein zur Erklärung nicht ausreichen (§ 77).

§ 83. Gesetz von Dulong und Petit (1819). Die Atomgewichte der Elemente verhalten sich umgekehrt wie die spezifischen Wärmen derselben im starren Zustande; das Produkt beider daher eine konstante Zahl (ca. 6). Große Schwierigkeit einer genauen Bestimmung der spezifischen Wärme. Sonstige Fehlerquellen. Gleiche Atomwärme der Elemente. Wichtigkeit wegen der Bestimmung sonst unzugänglicher Atomgewichte (K, Na, Ag). Halbierung der älteren (Berzeliusschen) Atomgewichte dieser Körper. Ausnahmefälle des Phosphors, Kohlenstoffs, Bors, Siliciums. Versagen des Gesetzes bei Stickstoff, Fluor, Sauerstoff und Wasserstoff. Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen.

3. Kryſtallographiſches.

§ 84. 1. Reguläres System. Drei gleiche und gleichwertige zu einander rechtwinklige Axen. — Vollflächner: das Oktaeder, der Würfel, das Rhombendodekaeder; die Tetrakishexaeder, die Triakisoktaeder, die Ikositetraeder, die Hexakisoktaeder. Die Pentagondodekaeder und das Tetraeder; parallelflächige und geneigtflächige Hemiedrieen. Tetartoedrie. Ableitung der Naumannschen Symbole. Kombinationen; Beispiele aus dem Elementarkursus. 9 Symmetrieebenen.

2. Tetragonales (quadratisches) System. Drei aufeinander rechtwinklige Axen, von denen zwei gleich und gleichwertig sind. Hauptaxe und Nebenaxen. Vollflächner: Tetragonale Pyramiden erster und zweiter Art; ditetragonale Pyramiden. Ableitung der Prismen und des basischen Flächenpaares (Pinakoid). Hemiedrieen: die tetragonalen Sphenoide und die Pyramiden der dritten Art. Symbole und Kombinationen; 5 Symmetriebenen.

3. Hexagonales System. Drei gleiche Axen in einer Ebene unter Winkeln von 60°; die vierte ungleiche rechtwinklig zu ihnen. Hauptaxe und Nebenaxen. Vollflächner: hexagonale Pyramiden erster und zweiter Art; dihexagonale Pyramiden; zugehörige Prismen und basisches Flächenpaar. Rhomboedrische Formen.

Rhomboeder und Skalenoeder. Rhomboeder und Würfel. Tetartoedrie des Quarzes. Symbole und Kombinationen. 7 Symmetrieebenen.

4. Rhombisches System; drei ungleiche Axen schneiden sich unter rechten Winkeln. Willkürliche Wahl der Hauptaxe. Protopyramiden; Makro- und Brachypyramiden; Prismen, Makro- und Brachydoma; die drei Pinakoide. Symbole und Kombinationen. 3 Symmetrieebenen.

5. Monoklines System. Drei ungleiche Axen, zwei unter schiefen Winkeln, die dritte rechtwinklig zur Ebene der ersten. Vertikalaxe, Ortho- und Klinodiagonale. Zerfallen der Grundform in zwei unabhängige Halbpyramiden; basisches Flächenpaar und Vertikalprisma. Orthopyramiden und zugehörige Hemidomen. Klinopyramiden und Klinodoma. Die drei Pinakoide. Symbole und Kombinationen. 1 Symmetrieebene.

6. Triklines System. Drei ungleiche Axen schneiden sich unter schiefen Winkeln. Viertelpyramiden. Ableitung einiger Flächenpaare und Kombinationen. Keine Symmetrieebene.

§ 85. Beständigkeit der Kantenwinkel; isotrope und heterotrope Krystalle; optische Charakteristik der Krystallsysteme. Hemimorphismus und polare Thermoelektrizität von Turmalin und Kieselzinkerz; Borazit mit 8 Polen (Würfelecken), Quarz mit 6 Polen (Enden der Nebenaxen). Wahrscheinlich alle Krystalle pyroelektrisch.

Dimorphismus des Schwefels (rhombisches und monoklines S.), des Jodquecksilbers (quadratische und rhombische Krystalle), des kohlensauren Kalkes als rhomboedrischer Kalkspat und rhombischer Aragonit. Trimorphismus der Kieselsäure (hexagonal-tetartoedrisch als Quarz, triklin als Tridymit, rhombisch als kosmischer Asmanit. Oktaedrischer und kubischer Alaun.

§ 86. Isomorphismus. — Zusammensetzung des Kalithonerdealauns $K_2O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$ oder $\overset{\text{K}}{\underset{\text{III}}{\text{Al}}}\Big\}(SO_4)_2 + 12H_2O$ oder $\overset{\text{I}}{\underset{\text{III}}{\text{KO}\atop\text{AlO}_3}}\Big\}\overset{\text{VI}}{(SO_2)_2} + 12H_2O$. Analoge Zusammensetzung von Ammoniumalaun, Eisen-, Chrom- und Manganalaun. Gleiche Krystallform und große Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften (Spaltbarkeit). Fähigkeit der Lösungen isomorpher

Körper in beliebigen Verhältnissen zu homogenen Körpern zusammenzukrystallisieren; Unmöglichkeit der Trennung durch Umkrystallisieren. Weiterwachsen eines Thonerdealaunkrystalles in Chromalaunlösung und umgekehrt. Gegenseitige Vertretung isomorpher Substanzen ohne Änderung der Krystallform; Bedeutung von (Ca, Mg) CO_3.

Weitere Beispiele sind die schwefelsauren, chromsauren und mangansauren Salze; Kalkspat und kohlensaure Magnesia (Dolomite); Aragonit und kohlensaurer Baryt und Strontian; viele Kalium- und Ammoniumsalze; die sog. Granate. Die Ursache des Isomorphismus ist die gleichartige atomistische Konstitution der Verbindungen (Mitscherlich); Wichtigkeit für die Bestimmung des Atomgewichtes und der Wertigkeit mancher nicht flüchtiger Elemente. Häufig zeigen analog zusammengesetzte Substanzen, ohne isomorph zu sein, sehr ähnliche Krystallgestalten von nahezu gleichen Grunddimensionen. Aragonit und Kalisalpeter, Kalkspat und Natronsalpeter, Augit und Borax. Oft nähern sich die Formen aus verschiedenen Krystallsystemen. Orthoklas und der trikline Albit. Jodsaures Kali bildet reguläre Oktaeder, Kante 109° 28′; das Ammonsalz tetragonale Pyramiden, Polkante 109° 7′, Randkante 110° 12′. Der reguläre Analzim und der quadratische Leuzit. Das Ikositetraeder 202 früher geradezu als Leuzitoeder bezeichnet.

4. Elektrochemisches.

§ 87. Mitteilung über die Zersetzung von Ätzbaryt (gelöschtem Kalk, Ätzkali, Ätznatron) durch den galvanischen Strom. Elektrolyse des geschmolzenen Bleioxydes und des Chlorlithiums. Bei der Elektrolyse der flüssigen schwefligen Säure ist der Sauerstoff negativ, der Schwefel positiv, bei der Elektrolyse von Schwefelkalium und Schwefelsilber ist der Schwefel der elektronegative Bestandteil. Chlor gegen Wasserstoff und Metalle negativ. Verhalten von Jodkalium und Bromjod. Sauerstoff stets negativ. — Unlöslichkeit des chemisch reinen (galvanoplastisch hergestellten) Zinks in verdünnter Schwefelsäure; Wirkung der Amalgamation. Rapide Wasserstoffentwicklung des käuflichen, kohlehaltigen Zinks. Wirkung des Platinchlorids. — Ausfällung eines Metalles aus seiner Salzlösung durch ein zweites. Metallbäume. Die gewöhnliche Wasserstoffentwicklung und die Reduktion der Metallsalze durch Metalle sind also elektrolytische Prozesse. — Ausfällung

von Ag durch Cu, Verhalten von Ag zu einer Lösung von $CuCl_2$. Ausfällung von Cu aus Kupfervitriol durch Fe; dagegen Ausfällung von Eisenhydroxyd aus oxydiertem „Adlervitriol“ durch Kupferhydroxyd. Verzinnen von Messing oder Kupfer durch Kochen mit Zinn und Weinsteinlösung $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}\overline{T}$ (Weißsud).

Auffallend geringe Affinität des vollkommen trocknen (d. h. wassergasfreien) Sauerstoffs (Phosphordestillation). Schwierige Verpuffung des vollkommen trocknen Knallgases; gleiches Verhalten des Chlorknallgases. Gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf viele Metalle (Kupfer, Eisen, Zink, Blei) und Sulfide (CuS, FeS). Einfluß der Kohlensäure. Verzinkung (Galvanisierung) des Eisens.

Verhalten des Rauches von brennendem Kalium und Phosphor (auch einer Lichtflamme) zwischen den Konduktoren einer Influenzmaschine. Charakter der Oxyde der mehrwertigen Metalle: MnO starke Basis (positiv), Mn_2O_3 schwache Basis, Mn_3O_4 salzartige Verbindung, MnO_2 indifferent, MnO_3 und Mn_2O_7 Säureanhydride (negativ). Vgl. Chrom und Eisen. — Amphotere Rolle mancher Oxydhydrate $Zn(OH)_2$, $AlO(OH)$.

§ 88. Elektrochemische Theorie von Berzelius. Elektrochemische Spannungsreihe: − Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Chrom, Bor, Kohlenstoff, Antimon, Silicium, Wasserstoff, Gold, Platin, Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Zinn, Blei, Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Natrium, Kalium +. Relativität dieser Reihe; Einfluß der elektrochemischen Vorstellungen auf Nomenklatur und Schreibart der Verbindungen. Natriumchlorid oder Chlornatrium, Chloroxyd und nicht Sauerstoffchlorid, Selensulfid und nicht Schwefelselenid; Cl_2O, HCl, H_3N, Na_2H ꝛc. Notwendige Amendierung der ursprünglichen elektrochemischen Theorie wegen der Molekulartheorie.

§ 89. Ergänzendes zur Wertigkeitslehre. Der elektropositive Wasserstoff als Maßstab der Wertigkeit in HF, HCl, HBr, HJ, H_2O, H_2S, H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, H_4C, H_4Si; die mit Wasserstoff verbundenen Elemente fungieren hier sämmtlich als elektronegative Bestandteile. Von Singularitäten wie HP_2 wird abgesehen und dem + Wasserstoff die geringste Sättigungskapazität

zugeschrieben. Daneben fungiert noch der elektronegative Sauerstoff als Maßelement und wird (H_2O) als konstant zweiwertig vorausgesetzt; die Wertigkeit der elektropositiven Bestandteile erscheint dann ziemlich wechselnd: $\overset{I}{Cl_2}O$, $\overset{III}{Cl_2}O_3$, $\overset{IV}{Cl}O_2$; $\overset{IV}{S}O_2$, $\overset{VI}{S}O_3$; $\overset{I}{N_2}O$, $\overset{II}{N}O$, $\overset{III}{N_2}O_3$, $\overset{IV}{N}O_2$, $\overset{V}{N_2}O_5$; $\overset{II}{C}O$, $\overset{IV}{C}O_2$. Sog. gesättigte Verbindungen und maximale Valenz. CO und $CO.O$, $CO.Cl_2$; SO_2 und $SO_2.O$ $\overset{VI}{S}O_2.Cl_2$. Exothermische (direkte) Aufnahme der elektronegativen Radikale O und Cl; dagegen sind ($\overset{I}{C}H_3$ = Methyl) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}CO$, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO$ und $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$ endothermische Verbindungen und nicht durch Synthese darstellbar. — Unterschied der Radikale $(\overset{IV}{C}O)''$ Carbonyl und $(\overset{VI}{S}O_2)''$ Sulfuryl und der Moleküle $\overset{II}{C}O$ Kohlenoxyd und $\overset{IV}{S}O_2$ schweflige Säure. Äquivalenz der Atome in verschiedener Anzahl. — Nach der rein typischen (und strukturchemischen) Auffassung verschwindet der spezifische Charakter der Verbindungen (Säuren und Basen) wie der Elemente (Radikale) vollkommen, z. B.

Indifferenter Körper.	Starke Säuren.	Starke Basen.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H_4N\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}Bi\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

§ 90. Kurze Geschichte des Säurebegriffs. Physiologischer Ursprung des Namens. Auffassung Lavoisiers und Ursprung des Namens Sauerstoff; das hypothetische Element Murium. Entdeckung des Jodes und Anerkennung des Chlors als eines Elementes. Haloidsalze; dualistische Auffassung der Sauerstoffsalze; anhydrische Auffassung der Basen und Säuren. Die elektrolytischen Thatsachen und die Wasserstoffsäurentheorie. Elektrochemische Auffassung der Säuren als Wasserstoffverbindungen von elektronegativen Radikalen, deren elektropositiver Wasserstoff durch stärker elektropositive Radikale (Metalle) vertreten werden kann (vgl. übrigens

das Verhalten von Kohlensäure, Kiesel- und Borsäure; schweflige Säure, die Sulfosäuren):

$$\overset{+}{\underset{-}{+}}\mathrm{HCl}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{+}{\mathrm{HO}}\\ \overset{+}{\mathrm{HO}}\end{matrix}\right\}\overset{-}{\mathrm{SO_2}}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{+}{\mathrm{HS}}\\ \overset{+}{\mathrm{HS}}\end{matrix}\right\}\overset{-}{\mathrm{CS}}$$ (hypothetisch),

Bei dieser Vertretung (Salzbildung) erklärt sich die gänzliche oder teilweise Aufhebung des sauren Charakters (Neutralisation) aus dem stärker ausgeprägten elektropositiven Charakter der Metalle.

$$\overset{+}{\underset{-}{+}}\mathrm{KCl}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{+}{\mathrm{NaO}}\\ \overset{+}{\mathrm{NaO}}\end{matrix}\right\}\overset{-}{\mathrm{SO_2}}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{+}{\mathrm{KS}}\\ \overset{+}{\mathrm{KS}}\end{matrix}\right\}\overset{-}{\mathrm{CS}},$$

Begriff des Salzes als eines Säurederivates. Ein- und mehrbasische Säuren; intra- und extraradikaler Sauerstoff (Schwefel); der letztere dient als Kopula zwischen dem positiven Wasserstoff (Metall) und dem eigentlichen (elektronegativen) Säureradikal, vgl. § 104. Reaktion der Salze; neutrale und saure Salze (Ausnahmefall KF, HF).

§ 91. Basen (Oxybasen) im engeren Sinne sind die Hydroxylverbindungen der Metalle resp. der metallartigen (elektropositiven) Radikale, ihre elektronegativen Wasserstoffatome sind durch stärker negative (Säure-)Radikale ersetzbar. Elektrolyse des Ätzkalis:

$$2\mathrm{KOH} = \overset{+}{\mathrm{K_2}} + \overset{-}{\mathrm{O_2H_2}}$$ 2c. Ein- und mehrsäurige Basen, Sulfobasen,

$\overset{+}{\mathrm{Na}}\overset{-}{\mathrm{OH}}$, $\overset{+}{\mathrm{Ca}}(\overset{-}{\mathrm{SH}})_2$. Äquivalenz von einsäurigen Basen und einbasischen Säuren. Begriff der Salze als Abkömmlinge der Basen

$\overset{+}{\mathrm{Na}}\mathrm{O}.\overset{-}{\mathrm{NO_2}}$, $\overset{+}{\mathrm{Ca}}\overset{\mathrm{O}}{\underset{\mathrm{O}}{}}\overset{-}{\mathrm{CO_2}}$. Notwendige Auffassung des Wassers als

$\overset{+}{\mathrm{H}}\overset{-}{\mathrm{OH}}$ ($\overset{+}{\mathrm{K}}.\overset{-}{\mathrm{OH}}$, $\overset{+}{\mathrm{HO}}.\overset{-}{\mathrm{NO_2}}$); polarische Eigenschaften des kopulierenden Sauerstoffatomes:

$$\overset{+}{\mathrm{Na}}\,\mathrm{O}\,\overset{-}{\mathrm{H}}, \quad \overset{+}{\mathrm{Na}}\,\mathrm{O}\,\overset{-}{\mathrm{NO_2}}, \quad \overset{+}{\mathrm{H}}\,\mathrm{O}\,\overset{-}{\mathrm{NO_2}}.$$

Neutrale und basische Salze; Malachit und Lasur; basisch salpetersaures Bleioxyd. Amphotere Rolle mancher Hydroxyde; Zinkoxydhydrat und Thonerdehydrat sind je nachdem Säuren oder Basen. Interessanter Unterschied zwischen dem basischen Aluminiumhydroxyd

$\overset{+}{\mathrm{Al}}(\overset{-}{\mathrm{OH}})_3$ und dem sauren $\overset{+}{\mathrm{HO}}.\mathrm{AlO}$, eine Orthothonsäure $(\mathrm{HO})_3\mathrm{Al}$

ist unbekannt. — In den Oxy=Säuren, =Basen und =Salzen sind die Metalle an Sauerstoff gebunden und also als Oxyde (Metalloxyle) zu betrachten; die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure (die Elektrolyse derselben) kann in diesem Sinne als Wasserzersetzung aufgefaßt werden $Zn + \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} SO_2 = Zn\begin{matrix}O\\O\end{matrix}SO_2 + H_2$ und entspricht dem stark positiven Verhalten des Zinks. Das viel schwächer positive Kupfer vermag dagegen die Wasserstoffatome der Hydroxyle nicht zu verdrängen und tritt erst als Oxyd mit der verdünnten Säure in Wechselwirkung, cf. § 104. Auch die Metalle und ihre Oxyde werden deshalb als Basen im weiteren Sinne aufgefaßt. Größte Reaktionsfähigkeit der Hydroxyde. Verschiedene Auffassungsweise der Wechselzersetzung von Basen und Säuren:

$$\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right] SO_2 = \begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\Big| SO_2 + 2H_2O \text{ oder}$$

$$\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\left[\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]\begin{matrix}O\\O\end{matrix}SO_2 = \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big|\begin{matrix}O\\O\end{matrix}SO_2 + 2H_2O.$$

Komplizierterer Fall zwischen Kupferoxyd und Schwefelsäure.

Doppelsalze verschiedener Art. Phosphorsalz und Alaun. Dolomit und die Silikate, Karnallit, Kaliumplatinchlorid. Sog. Molekularverbindungen. Saure und basische Reaktion vieler neutralen Salze. Ältere und neuere Nomenklatur.

Der elektrochemische Gesichtspunkt allein zur Erklärung der chemischen Thatsachen nicht hinreichend; so sind die Chloride stärker exothermisch als die betreffenden Oxyde, bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sind neutral (Kaliumchlorid, Kochsalz) oder saurer Natur (Kupferchlorid); die Oxyde dagegen basisch (positiv). Trotzdem ist O gegen Cl negativ. Vergl. ferner das Verhalten von Brom= und Jodsilber gegen Chlor, und die Fällung von Jodsilber aus einer Lösung von Chlor= und Jodkalium durch Höllensteinlösung.

IV.

Systematische Übersicht über die wichtigsten Elemente und Verbindungen.

Sauerstoff.

§ 92. A. G. O = 16, V. G. = 16 (1,108 Lft.), M. G. $O_2 = 32$, zweiwertig. Gasförmig, bei — 140° C. und 320 Atm. Druck farblose Flüssigkeit. Kritische Temperatur. Geringe Wasserlöslichkeit (Kiemenatmung). Bildet ca. $^1/_3$ des Gewichts der Erde; frei als Bestandteil der Atmosphäre (20 Vol. % = 23 G. %); in chemischer Bindung Bestandteil der meisten Mineralien (Oxyde, Hydrate, Salze) sowie des Tier- und Pflanzenkörpers. Darstellung aus Quecksilberoxyd, chlorsaurem Kali, durch Elektrolyse. Alle Elemente mit Ausnahme des Fluors oxydierbar. Nomenklatur der Oxydationsstufen; elektrochemisches Verhalten der Oxyde der Metalle und Metalloide (§ 87). Verbrennung und Verwesung. Selbstentzündung poröser oxydabler Körper. Rasenbleiche. — Der tierische Atmungsprozeß eine langsame Verbrennung eines Teiles der Gewebe; Ursprung der tierischen Wärme und Arbeitsfähigkeit (§ 10, 75, 82). Atmung und Assimilation im Pflanzenreiche; Belichtung von grünen Pflanzenteilen in Sodawasser. Brennbarkeit des Sauerstoffs § 9. Priestley 1774, Scheele 1774. Die Phlogistontheorie und Lavoisiers Verdienst.

§ 93. Ozon, aktiver Sauerstoff O_3, nur im Gemenge (5%) mit Sauerstoff bekannt; farbloses Gas von durchdringendem Geruch, die Schleimhäute stark reizend, giftig. Kräftigstes Oxydationsmittel; Verhalten zu Schwefelblei, Quecksilber, zu Schwefel, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, zu Guajaktinktur. Zersetzung von Jodkalium (Volumverhältnisse!):

$$O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2.$$

Ozonometer. Kondensation bei der Ozonbildung: $3O_2 = 2O_3$; endothermische Reaktion; Zersetzung des Ozons beim Erhitzen.

Darstellung auf elektrischem Wege (am wirksamsten die stille Entladung) und durch Elektrolyse (sekundäres Anion). Oxydation von Phosphor, Zersetzung von dichromsaurem oder übermangansaurem Kali durch Schwefelsäure; ungerade Anzahl der Sauerstoffatome. Verhalten des Terpentinöles im Lichte (Korke!). Übertragung durch Hämoglobin, Platinmohr, Eisenoxydulsalze. Schönbein 1840.

Wasserstoff.

§ 94. A. G. H = 1, V G. = 1 (0,0693), M. G. $H_2 = 2$. 1 Normalliter wiegt 0,0896 g = 1 Krith; einwertig. Gasförmig, bei — 140° C. und 650 Atm. Druck stahlblaue Flüssigkeit; leichtester aller Körper. Diffusionsversuche; Grahams Gesetz. Vorsicht mit länger gefüllten Gasometern; Diffusion durch glühendes Eisen. In Wasser sehr wenig löslich. 1 kg H liefert beim Verbrennen 34 462 Großkalorieen; Kalorimeter. $(H_2) + (O) = (H_2O$ flüssig$) +$ 68,9 Cal.; $(H_2) + (O) = (H_2O$ gasf.$) +$ 58,2 Cal. Knallgasgebläse; vorzügliches Reduktionsmittel. — Frei in vulkanischen Gasen und manchen Meteorsteinen (Lenarto); Knistersalz von Wieliczka; natürliches Leuchtgas, Darmgase; bei Gärungs- und Fäulniserscheinungen; Atmosphäre der Sonne und der Fixsterne (Protuberanzen). Gebunden als $^1/_9$ des vorhandenen Wassers, Bestandteil der Hydrate und fast aller organischen Verbindungen. Darstellung aus dem Wasser durch Kalium und Natrium, durch Elektrolyse von Salzlösungen oder verdünnten Säuren (Zersetzung derselben durch Zink oder Eisen). Reduktion des Wassers durch glühendes Eisen ($3Fe_2 + 8H_2O = 2Fe_3O_4 + 8H_2$) oder Chlor.

Starke Affinität zu Sauerstoff, Schwefel, den Halogenen; Kation bei der Elektrolyse. Starke Lichtbrechung ($6^1/_2$ mal so stark als Luft); gute Wärmeleitung (Spiralenversuch), mit der Kompression wachsend; Legierungen mit Natrium und Palladium (s. diese). Wasserstoff wahrscheinlich der Dampf eines sehr flüchtigen Metalles. Paracelsus 1530.

§ 95. Wasserstoffoxyd, Wasser, $H_2O = HOH$. Wiederholung des bereits Bekannten. Absorption von Gasen; die Gasmenge wächst mit der Zunahme des Druckes und dem Sinken der Temperatur. 1 Vol. von 0° C. absorbiert bei jedem Drucke 1,8 Vol.

Kohlensäure; da das Gewicht des Volumens dem Drucke proportional wächst, so sind die absorbierten Gewichtsmengen dem Druck proportional. Versuch mit der Meterröhre. Darstellung von „Soda“wasser. Geologische Wichtigkeit der gelösten Kohlensäure. Trotz des indifferenten Charakters energische Umsetzung mit vielen Körpern. Saure und basische Oxyde; Anhydride und Hydrate; Hydroxyde. — Verbrennungsprodukt organischer Stoffe; Atmungsprozeß der Tiere.

Untersuchung von Fluß- oder Quellwasser auf die gelösten Bestandteile. Freie Kohlensäure, saurer kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Magnesiasalze, Kieselsäurehydrate. Wichtigkeit des Ammoniaks und der salpetersauren Salze, der leimartigen Stoffe sowie der Mikroorganismen. Hartes und weiches Wasser; vorübergehende und bleibende Härte; annähernde Bestimmung mit einer Seifenlösung. Kesselstein; Thermen und Mineralwässer.

§ 96. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2. Die konzentrierte wässerige Lösung ist eine syrupartige Flüssigkeit; schon bei Zimmertemperatur langsam in Wasser und Sauerstoff zerfallend; beim Erwärmen stürmische Zersetzung. Im verdünnten Zustande haltbarer. Giebt leicht Sauerstoff in statu nascendi ab, ätzt und bleicht. Oxydation von schwefliger Säure, Schwefelblei (Restauration alter Ölgemälde), Jodkalium, Chromsäure; Reduktion von Silberoxyd und Ozon (Platinmohr). Darstellung aus Baryumsuperoxyd und Kohlensäure ($BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2$) und Verdampfen des Wassers unter der Luftpumpe; durch Schütteln von Wasser und Luft mit amalgamierten Zinkspähnen; durch Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (sekundäres Anion $H_2O + 2O_2 = H_2O_2 + O_3$). Nachweis durch dichromsaures Kali und Äther oder durch Jodkaliumstärke (oder Guajaktinktur) und Eisenvitriol. $HO.OH = \left.\begin{matrix} HO \\ H \end{matrix}\right\} O$. Thenard 1818.

Chlor.

§ 97. A. G. $Cl = 35{,}5$, V. G. $= 35{,}5$ (2,46), M. G. $Cl_2 = 71$; 1, 3, 4, 5 und 7wertig. Gasförmig (chloros = grünlich), bei -40^0 und Atmosphärendruck oder bei 0^0 und 10 Atm. Druck dunkelgelbe Flüssigkeit vom sp. G. 1,38, mit Wasser nicht mischbar. 1 Vol. Wasser von 10^0 nimmt 2,5 Vol. Chlor auf; bei 0^0 sog. Chlorhydrat $Cl_2 + 10H_2O$. Elektrochemische Erklärung der

Substitution des Wasserstoffs durch Chlor (CH_4). Energische Oxydationen durch Wasserzersetzung (naszierenden Sauerstoff): $SO_2 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$. Bleichen von Lakmus und Indigo; Zerstörung organischer Verbindungen; Desinfektion.

Fast mit allen Elementen (ausgenommen O, N, C) bei gewöhnlicher Temperatur verbindbar; hohe Bildungswärmen. Chlorüre, Chloride, Superchloride. — Vorkommen: nur an Metalle gebunden (Kochsalz). — Darstellung aus Salzsäure und Braunstein § 49, vorteilhafter aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure:
$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$.
Details dieses Prozesses. Deacons Prozeß. Scheele 1774.

§ 98. Chlorwasserstoff HCl (Berechnung des Volumgewichts). Gasförmig, bei -4^0 und 26 Atm. Druck farblose Flüssigkeit. 1 Vol. Wasser von 0^0 C. absorbiert 405,2 Vol. Chlorwasserstoff (HCl gasf. = HCl flüssig + 17,3 Cal.). Rauchende Salzsäure, sp. G. 1,21; rohe Salzsäure. Große Beständigkeit der Säure $HCl + 8H_2O$, sp. G. 1,1, S. P. 110^0 C. bei 760 mm Druck; 20% HCl. Destillation von rauchender und sehr verdünnter Salzsäure. Dissoziation des Salzsäuregases in der heißkalten Röhre. — Vulkanische Gase, Magensaft. — Darstellung aus den Elementen § 15, aus Kochsalz (Darstellung im Großen) § 28. Basilius Valentinus 15. Jahrh.

§ 99. Chlor mit Wasserstoff und Sauerstoff. Die Oxyde des Chlors sämtlich endothermisch, daher nur indirekt (Gegenwart basischer Oxyde) darzustellen. Exothermische Zersetzung; Vergleich mit der gespannten Feder. Durch Einleiten von Chlor in heiße konzentrierte Kalilauge erhält man chlorsaures Kali:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Leichte Trennung durch Kryställisation. Verhalten des Kaliumchlorates zu brennbaren Körpern; bengalisches Feuer. Sauerstoffdarstellung. Die Chlorsäure $HClO_3 = HO.\overset{V}{Cl}O_2$ (aus chlorsaurem Baryt), unbeständige, sehr gefährliche Flüssigkeit; das Anhydrid $ClO_2.O.ClO_2$ unbekannt. Komplizierte Zersetzung der chlorsauren Salze durch Salzsäure; die Endprodukte sind Chlormetall, Chlor und Wasser. — Beim Erhitzen auf 352^0 (Schmelzpunkt 334^0) erhält man Perchlorat: $2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$, welches bei stärkerem Erhitzen in KCl und $2O_2$ zerfällt (Sauerstoffdarstellung). Die Überchlorsäure $HO.\overset{VII}{Cl}O_3$ ist isolierbar. Chlorsaures Kali und

konzentrierte Schwefelsäure geben Chlordioxyd ClO_2, gelbes, explosives Gas. Chlorsaures Kali, Zucker und Schwefelsäure. Verbrennung von Phosphor unter Wasser.

Unterchlorige Säure HOCl, nur in Lösung bekannt:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = Hg_2OCl_2 + 2HOCl \text{ oder}$$
$$Na_2CO_3 + 2Cl_2 + 2H_2O = 2HOCl + 2NaCl + CO_2.$$

Kräftiges Oxydationsmittel; schwache Säure, die Salze (Hypochlorite) schon durch Kohlensäure zerlegbar. Zerlegung der unterchlorigen Säure durch Salzsäure in Wasser und Chlor. Kaliumhypochlorit wird gebildet beim Einleiten von Chlor in kalte verdünnte Kalilauge:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O.$$

Bleichsalze, Chlorkalk. Das Anhydrid $\overset{I}{Cl}_2O$ explosives Gas.

Brom.

§ 100. A. G. Br = 80, V. G. = 80, (5,5), M. G. Br_2 = 160, 1, 3, 5 und 7wertig. Rotbraune, fast schwarze Flüssigkeit; sp. G. 3,2, chlorähnlicher Geruch (bromos = Gestank), sehr ätzend und giftig; unter -25^0 fester Körper, ähnlich dem Jod. S. P. 63^0; gelbroter schwerer Dampf; doch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. 100 Tle. Wasser lösen bei 15^0 3,2 Tle. Brom; festes Bromhydrat. Orangenfarbe der Schwefelkohlenstofflösung und der Stärkeverbindung. Diskussion der Affinitäten nach der Spannungsreihe. Vorkommen: an Metalle (Magnesium) gebunden, in Begleitung der Chloride. Darstellung aus den Mutterlaugen der Staßfurter Salze:

$$MgBr_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = MgSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2.$$

Balard 1826.

Bromwasserstoff HBr, schweres Gas ähnlich der Salzsäure, auch flüssig und fest bekannt. Zersetzung der Bromide durch rauchende Salpetersäure und Chlor. Verhalten des Bromwasserstoffs zu Schwefelsäure: $2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + Br_2$; deshalb Darstellung des Gases aus Phosphorbromür:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr,$$

der wässerigen Säure aus Bromwasser: $H_2S + Br_2 = 2HBr + S$. — Verbrennen von Kalium im abgemessenen Volumen Bromwasserstoff: 1 Vol. Bromwasserstoff enthält $^1/_2$ Vol. Wasserstoff.

1 Vol. Bromwasserstoff = 40,5 Gtle., ab ½ Vol. Wasserstoff = 0,5 Gtle., bleiben 40 Gtle. = ½ Vol. Brombampf, daher die Formel HBr. — Chlorbrom BrCl.

Jod.

§ 101. A. G. = 127. V. G. des Gases 127, M. G. $J_2 = 254$; 1, 3, 5 und 7wertig. Undurchsichtige, eisenschwarze, metallglänzende, rhombische Blättchen, sp. G. 4,95, sehr weich, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig flüchtig. Schm. P. 113°, S. P. 200°; der Dampf tiefviolett (ioeides = veilchenblau). Sublimation von Jod. Dissoziation bei Gelbglut. Scharfer Geschmack; die Haut bräunend; giftig. Wertvolles Heilmittel. Diskussion der Affinitäten nach der Spannungsreihe. Jod und Stärkemehl; Verbindung? Vorkommen: mit den Bromiden im Seewasser und den marinen Organismen (Seetang, Leberthran). Darstellung aus der Asche der Seepflanzen (Kelp, Varek); Zersetzung der jodhaltigen Mutterlaugen durch Chlor. Glasgow, Brest, Cherbourg. Courtois 1811.

Jodwasserstoff HJ. Geringe Beständigkeit der wässerigen Lösung, Braunfärbung durch Oxydation des Wasserstoffs. Jodwasserstoff als Reduktionsmittel. Zersetzung der Jodide durch Cl, Br, H_2SO_4 und HNO_3.

Jodsäure HJO_3, weiße Kryställe. Zersetzung von $KClO_3$ durch Jod; Einleitung des Prozesses durch Salpetersäure; $(J_2, O_5) = 34{,}5$ Cal., $(Cl_2, O_5) = 23{,}9$ Cal. Einfach Chlorjod JCl.

Fluor.

§ 102. A. G. 19, einwertig, nicht isolierbar. Vorkommen als Flußspat CaF_2, Kryolith $3NaF, AlF_3$, in den Knochen (Zahnschmelz) und manchen Pflanzenaschen. — Fluorwasserstoff, Flußsäure HF, koerzibles Gas, sehr ähnlich der Salzsäure, in Wasser sehr löslich. Die wasserfreie Säure (S. P. 19°,4) äußerst gefährliche Substanz. Auflösen von Kieselerde:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Ätzen von Glas; Analyse der kieselsauren Salze. Kautschukgefäße. Darstellung aus Flußspat in Blei- oder Platingefäßen:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Diskussion der Halogene F, Cl, Br, J.

Schwefel.

§ 103. A. G. S = 32. V. G. des Dampfes bei 500° 6,5 (Luft), also M. G. = 6,5 . 28,87 = 191,2 = S_6, erst bei Gelbglut (V. G. = 2,216) normale Molekülе S_2 = 64. 2, 4 und 6wertig. Schm. P. 114,5°, S. P. 450°. Verhalten des flüssigen Schwefels. Schwefelblumen und Schwefelmilch. α-Schwefel, rhombische Pyramiden. Natürlicher Schwefel, Stangenschwefel, aus Schwefelkohlenstoff; sp. G. 2,06. β-Schwefel, bräunlichgelbe, durchsichtige, monokline Prismen, sp. G. 1,97, verwandelt sich schnell in ein Konglomerat von α-Kryställchen; löslich in Schwefelkohlenstoff. γ-Schwefel, amorph, sp. G. 1,95, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (Schwefelblumen); bei 100° plötzlich in α-Schwefel übergehend. — Vorkommen: Gediegen und an Metalle gebunden (Kiese, Glanze, Blenden); als Sulfat (Gyps); Bestandteil der Eiweißkörper des Tier- und Pflanzenreiches. Gebrauch: Schwefelsäure, Schießpulver und Feuerwerkskörper, zum Räuchern, Vulkanisieren des Kautschuks, als Arzneimittel.

§ 104. Schweflige Säure, Schwefeldioxyd $\overset{IV}{S}O_2$, farbloses Gas von erstickendem Geruch und lange haftendem Geschmack. Feuerlöschmittel. Bei −10° und Atm. Druck farblose Flüssigkeit, sp. G. 1,5, bei −75° erstarrend. 1 l Wasser von 15° löst 43,5 l SO_2; Oxydation der Lösung zu Schwefelsäure; das Hydrat H_2SO_3 nicht bekannt; aus den Salzen erschlossen. $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}O$ oder $\left.\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2$? Zersetzung der Sulfite durch verdünnte Schwefelsäure. Trockene schweflige Säure und Sauerstoff ohne Einwirkung; schnelle Wirkung von Oxydationsmitteln: Chlor, Salpetersäure, Bleisuperoxyd. Bleichen von Stroh, Seide, Wolle; Unterschied von Chlor. — Verbrennung von Schwefel im abgemessenen Sauerstoffvolumen; feine Änderung desselben; 1 Vol. schweflige Säure (32 Gtle.) enthält also ein gleiches Volumen (16 Gtle.) Sauerstoff, mithin 16 Gtle. = ½ Volumen Schwefeldampf; daher die Formel SO_2. — Vorkommen in vulkanischen Gasen. Darstellung durch Oxydation von freiem oder gebundenem Schwefel z. B. $2CuO + S_2 = Cu_2S + SO_2$, oder durch Reduktion der Schwefelsäure durch Kupfer, $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$. Details dieses Prozesses, Begründung der rationellen Formel $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2$. Auch Kohle und Schwefel reduzieren die Schwefelsäure beim Erhitzen.

§ 105. Schwefelsäure(=hydrat) H_2SO_4, durch Eindampfen der englischen Schwefelsäure nicht wasserfrei herzustellen. Bei 0° Krystalle des reinen Hydrates H_2SO_4, sp. G. 1,854; dieselben schmelzen bei 10° und beginnen zu rauchen (Zerfall in H_2O und SO_3); schließlich siedet bei 338° eine Säure mit 1,5% Wassergehalt (sp. G. 1,84) $H_2SO_4 + {}^1/_{12}H_2O$, nachdem ca. 3% Anhydrid abgegeben sind. Siedeverzug (Stoßen) der kochenden Säure. Kontraktion beim Vermischen mit Wasser; 50 Rtle. S. und 50 Rtle. W. geben 97,1 Rtle. Mischung. Zweites Hydrat (cf. Krystallwasser). Nachweis der freien und gebundenen Säure (Chlorbaryum, Zucker). Verhalten von Kupfer und Zink zur verdünnten und konzentrierten Säure; Reduktion der konzentrierten Säure zu H_2S durch naszierenden Wasserstoff. — Vorkommen: frei im Rio vinagre (Oxydation vulkanischer Gase), im Speichel von Dolium galea, in Form von Sulfaten (Gyps, Anhydrid) ganze Gebirge bildend. Schwerspat. — Darstellung der englischen Schwefelsäure in Bleikammern (vgl. Stickstoff):

$$3SO_2 + 2HNO_3 + nH_2O = 3H_2SO_4 + 2NO + nH_2O,$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$
$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Bleikammerkrystalle $\left.\begin{matrix}HO\\NO_2\end{matrix}\right\}SO_2$. Anwendung zur Darstellung fast aller übrigen Säuren, von Soda, Chlorkalk, Traubenzucker, Pergamentpapier, zum Aufschließen der Phosphate.

§ 106. Schwefeltrioxyd $SO_2.O$, sp. G. 1,954. Farblose, sehr zähe Krystallmasse. Schm. P. 16°, S. P. 46°, an der Luft gewaltig rauchend. Rötet in vollkommen trocknem Zustande Lakmus nicht; heftige Umsetzung mit Wasser oder Baryumoxyd. Zersetzung im glühenden Rohre; Volumverhältnisse. Weshalb wird beim Brennen des Schwefels immer nur SO_2 gebildet? — Darstellung § 45, 51.

Nordhäuser Schwefelsäure, sp. G. 1,9 (Basilius Valentinus, 15. Jarh.) aus oxydiertem Eisenvitriol, $Fe_2S_2O_9 = Fe_2O_3 + 2SO_3$ cf. § 154. Colcothar, Caput mortuum. Beim Abkühlen resultieren Krystalle von Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure): $H_2SO_4 + SO_3 = 2H_2SO_4 - H_2O = \left.\begin{matrix}HO.SO_2\\HO.SO_2\end{matrix}\right\}O$, cf. § 138.

§ 107. Unterschweflige Säure (Thioschwefelsäure) $H_2S_2O_3 = \left.\begin{matrix}HS\\HO\end{matrix}\right\}SO_2$ nicht bekannt, bei der Zersetzung der Thiosulfate erhält

man H_2O, S und SO_2. Darstellung des Natriumsalzes $2Na_2SO_3 + S_2 = 2Na_2S_2O_3$, vgl. § 138.

§ 108. Schwefelwasserstoff H_2S, giftiges, brennbares Gas, bei gewöhnlicher Temperatur und 15—16 Atm. Druck flüssig, bei —85° fest. Wasser von 15° löst 3,2 Volumina Gas. Schwefelwasserstoffwasser; saure Reaktion und freiwillige Oxydation desselben; Verhalten gegen die Halogene (Schwefelwasserstoffvergiftungen). Merkwürdige Reduktion durch schweflige Säure $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2$; Schwefelräucherung; vulkanischer Schwefel. Silber, Blei, Kupfer in H_2S. Verhalten zu gelösten Zink- und Bleisalzen. Bleipapier. — Beim Schmelzen von Zinn in Schwefelwasserstoff wird das Volumen nicht geändert. 1 Vol. Schwefelwasserstoff = 17 Gtle., ab 1 Vol. Wasserstoff = 1 Gtl., bleiben 16 Gtle. = $^1/_2$ Vol. Schwefel: H_2S. — Vorkommen in den Schwefelquellen, Aachen, Pouhon, Nenndorf; in vulkanischen Gasen. Darstellung durch Synthese aus den Elementen im Kugelrohr; aus Schwefeleisen und verdünnten Säuren, sehr rein aus Schwefelantimon Sb_2S_3 und Salzsäure.

Stickstoff.

§ 109. Azotum. A. G. N = 14, V. G. = 14, M. G. $N_2 = 28$, 1, 3 und 5wertig. Gasförmig, bei sehr niedriger Temperatur und 300 Atm. Druck kondensierbar, in Wasser sehr wenig löslich. Meist endothermische, daher sehr leicht zersetzbare Verbindungen. N_2 stark exothermische Verbindung. Vorkommen: frei 79 Vol. % der Atmosphäre; in den salpetersauren Salzen (Nitraten), im Ammoniak, den Eiweißstoffen (Milch, Fleisch, Federn, Haare; Geruch beim Erhitzen). Darstellung aus Luft § 7; durch Zersetzung von überschüssigem Ammoniak durch Chlor: $2H_3N + 3Cl_2 = 6HCl + N_2$. Sekundäre Reaktionen. Vorsicht wegen Chlorstickstoff! Rutherford 1772. — Fünf Oxyde: N_2O Stickoxydul, NO Stickoxyd, N_2O_3 salpetrige Säure (Anhydrid), NO_2 Untersalpetersäure, N_2O_5 Salpetersäure (Anhydrid).

§ 110. Salpetersäure(-hydrat) $HNO_3 = HO.\overset{V}{N}O_2$. Flüssigkeit, sp. G. 1,521, S. P. 86°; schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutende Dampftension. Verhalten der konzentrierten und verdünnten Säure beim Erhitzen; Beständigkeit der Säure mit 68 % HNO_3, sp. G. 1,414, S. P. 122° bei Normaldruck. Im

Lichte O und $2NO_2$ abscheidend (Gelbfärbung). Verhalten zu Indigo, Eisenvitriollösung. Energisches Oxydationsmittel. Scheidewasser. Vorkommen in den Nitraten. Chilesalpeter, Mauersalpeter. — Bildung aus einem feuchten Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Ätzkali; die Salpeterplantagen. Darstellung aus Salpeter:

$$KO.NO_2 + \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} SO_2 = HO.NO_2 + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} SO_2.$$

Bei höherer Temperatur nochmalige Umsetzung:

$$KO.NO_2 + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} SO_2 = HO.NO_2 + \left.\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right\} SO_2,$$

hierbei partielle Zersetzung in O, $2NO_2$, H_2O. Rote, rauchende Säure. Verhalten der konzentrierten Säure bei hohen Temperaturen. — Anwendung: Ätzen von Metallplatten; Teerfarben, Dynamit, Schießbaumwolle, Höllenstein. Das Anhydrid $N_2O_5 = \overset{V}{N}O_2.O.\overset{V}{N}O_2$ bildet farblose rhombische Kryställe; energische Umsetzung mit Wasser.

§ 111. Untersalpetersäure; a) flüssig N_2O_4, bei -20^0 farblose Kryställe, von -12^0 bis 0^0 farblose Flüssigkeit, über 0^0 (beginnende Dissoziation in $2NO_2$) gelb und dunkler werdend, bei $+26$ braunroter Dampf, bei 140^0 vollständig dissoziiert: NO_2. Umsetzung mit Wasser bei Gegenwart von Alkalien: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$; wahrscheinlich ein gemischtes Anhydrid $\overset{V}{N}O_2.O.\overset{III}{N}O$. — b) Gasförmig NO_2, unter 140^0 immer N_2O_4 enthaltend; energische Affinitäten (Halogene), vielleicht das freie Radikal (Nitryl) der Salpetersäure. Panklastit. — Darstellung von N_2O_4 durch Erhitzen des salpetersauren Bleis: $2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + 2PbO + O_2$; durch Kompression von 2 Volumen Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff $2NO + O_2 = N_2O_4$.

§ 112. Salpetrige Säure $HNO_2 = HO.\overset{III}{N}O$, nur in Salzen und in Lösung bekannt; auch das Anhydrid N_2O_3 ist dargestellt. Die Lösung schon beim gelinden Erwärmen zersetzbar. Zersetzung von Jodkalium durch die freie Säure: $2HNO_2 + 2KJ = J_2 + 2NO + 2KOH$. Bildung der Nitrite siehe § 135.

Königswasser, eine Mischung von Salpeter- und Salzsäure (meist 1 : 3), löst durch Chlorentbindung Gold und Platin (als Chloride). Die Chlorüberträger NOCl und $NOCl_2$. Details des Prozesses.

§ 113. Stickoxyd NO, farbloses Gas, an der Luft oder in Sauerstoff sofort gelbrote Dämpfe (NO_2) bildend. Darstellung:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Details dieses Prozesses. Zersetzbarkeit des Stickoxydes durch manche brennenden Körper wie Kohle, Phosphor, Magnesium, Schwefelkohlenstoff. Verhalten zu Eisenvitriollösung. — Verbrennung von Kalium im abgemessenen Stickoxydvolumen; es bleibt $^1/_2$ Vol. Stickstoff übrig. 1 Vol. Stickoxyd = 15 Gtle., ab $^1/_2$ Vol. Stickstoff = 7 Gtle., bleiben 8 Gtle. = $^1/_2$ Vol. Sauerstoff: NO.

Stickoxydul (Nitrooxygen, Lachgas) $\overset{I}{N}_2O$, farbloses Gas, schwachsüßlicher Geruch und Geschmack, bei 0° und 30 Atm. Druck flüssig (Versendung des flüssigen N_2O), siedet bei — 80° und erstarrt bei — 105°, in kaltem Wasser ziemlich löslich. Eisen, Kohle, Schwefel verbrennen wie in Sauerstoff, Unterscheidung durch Stickoxydgas. Anästhetikum. Darstellung: $(H_4N)NO_3 = N_2O + 2H_2O$. — Verbrennung von Kalium im abgesperrten Volumen; 1 Rtl. Stickoxydul (22 Gtle.) enthält 1 Rtl. Stickstoff (14 Gtle.), also 8 Gtle = $^1/_2$ Volumen Sauerstoff: N_2O.

Atmosphärische Luft. Durchschnittliche Zusammensetzung 78,492 Stickstoff, 20,627 ($\pm$ 0,5) Sauerstoff, Wassergas 0,840, Kohlensäure 0,041, außerdem winzige Mengen von Ammonsalzen (Nitrat und Nitrit). Erhaltung der nahezu konstanten Zusammensetzung. Weshalb ein Gemenge und nicht eine Verbindung N_4O? Wichtigkeit der Diffusion für die Wohnungen. Wirkung feuchter Wände und der Gummikleider. Eudiometrische Analyse der Luft; Bestimmung von Wassergas und Kohlensäure.

§ 114. Ammoniak H_3N. Gasförmig, bei 10° und $6^1/_2$ Atm. Druck farblose Flüssigkeit, sp. G. 0,6. 1 l Wasser von 0° löst 1148 l H_3N (bei Atm. Druck 875 g). Sp. G. der Lösung 0,875; beim Kochen bleibt reines Wasser zurück. Oxydationsmethoden des Ammoniaks. Als Nitrit Bestandteil der Atmosphäre; Ammoniakbildung bei der Fäulnis N und H haltiger Körper, beim Auflösen von Zink in Salpetersäure (Nachweis!). Die Carrésche Eismaschine. Darstellung und Eigenschaften des Jodstickstoffs NJ_3 (cf § 81); Erwähnung des Chlorstickstoffs (Dulong).

Phosphor.

§ 115. A. G. P = 31; Gasvolumgewicht (500 — 1000°) 62 (4,35), daher M. G. = 124 = P_4. 3 und 5wertig. a) Gew. Phosphor, sp. G. 1,8, Schm. P. 44°, S. P. 290°. Starke Dampftension; schon bei niederer Temperatur mit Wasserdämpfen flüchtig (Nachweis des Phosphors). Entzündungspunkt 60°. Reguläre Krystalle (∞O) aus Schwefelkohlenstoff (phos = Licht, phoros = Träger). Höchst giftig. Der käufliche meist arsenhaltig. — Verhalten an der Luft. Darstellung aus Knochenasche s. unten. — b) Roter P., tiefrotes, amorphes (?) Pulver, geruchlos, sp. G. 2,1; bei gew. Temperatur unveränderlich, durch Reiben nicht entzündlich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, nicht giftig. Entzündungstemperatur 200°. Explosion mit Chloraten und Superoxyden (Schwedische Streichhölzchen), bei 260° (in CO_2) in gewöhnlichen P. übergehend. Darstellung aus gewöhnlichem P. durch längeres Erhitzen auf 250° in O-freier Atmosphäre. Wirkung des Lichts auf gewöhnlichen P. — Vorkommen: nur in Gestalt phosphorsaurer Salze. — Brand 1669.

§ 116. Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid $P_2O_5 = \overset{V}{P}O_2 . O . \overset{V}{P}O_2$. Schneeähnliche Masse, an der Luft zerfließend, stark exothermische Hydratbildung. Leicht sublimierbar. Darstellung durch Verbrennen von Phosphor in Luft oder Sauerstoff. — Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid $P_2O_3 = \overset{III}{P}O . O . \overset{III}{P}O$, an der Luft zu P_2O_5 verbrennend; heftige Umsetzung mit Wasser.

Hydrate des Pentoxydes. 1) $H_3PO_4 = (HO)_3\overset{V}{P}O$, dreibasische oder gewöhnliche Phosphorsäure, zerfließliche rhombische Krystalle. Keine Fällung durch Albumin oder Chlorbaryum; die Salze geben mit Höllenstein eigelbes phosphorsaures Silber Ag_3PO_4. Bei 200° resultiert Pyrophosphorsäure $2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$, bei schwacher Rotglut Metaphosphorsäure: $H_4P_2O_7 = H_2O + 2HPO_3$, die unzersetzt flüchtig ist. Neutrale, einfach und zweifach saure Salze. Darstellung aus Phosphor durch Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser. Der neutrale phosphorsaure Kalk Hauptmasse der Knochenasche, beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht ein lösliches saures Salz (Superphosphat):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Alkaliphosphate im Blut, Gehirn und Nervenmasse, Samen der Gräser und Schmetterlingsblütler.

2) Vierbasische Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7 = (HO)_4(\overset{V}{P}O)_2O$, leicht lösliche Krystalle, beim Erwärmen mit Wasser in 1) übergehend; mit Albumin und Chlorbaryum keine Fällung; die Salze geben mit Höllenstein weißes $Ag_4P_2O_7$. Entweder 2 oder alle H-Atome durch Metalle ersetzt.

3) Einbasische oder Metaphosphorsäure $HPO_3 = HO . \overset{V}{P}O_2$, sog. Eisphosphorsäure, weiche klebrige Masse, zerfließlich. Darstellung durch Auflösen von P_2O_5 in kaltem Wasser oder freiwilliges Zerfließenlassen, beim Erwärmen bildet sich H_3PO_4. Fällung durch Eiweiß und Chlorbaryum; die Salze geben mit Höllenstein weißes $AgPO_3$. Das Calciumsuperphosphat liefert beim Erhitzen das Metaphosphat: $CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$; aus letzterem lassen sich durch Kohle bei Weißglut $^2/_3$ des Phosphors gewinnen: $3\,Ca(PO_3)_2 + 5C_2 = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$. Darstellung des Phosphors im Großen. — Polymerisation von HPO_3.

§ 117. Phosphorige Säure $H_3PO_3 = (HO)_2\overset{V}{P}O . H$, nur zweibasisch, leichtlösliche Krystalle. Darstellung aus Phosphorchlorür: $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$. In der Hitze zerfallend, $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + H_3P$. Giftig; kräftiges Reduktionsmittel (H_3PO_4 Bildung, Silbersalze). Phosphite. — Unterphosphorige Säure H_3PO_2, nur einbasisch, also $HO . \overset{V}{P}O . H_2$, beim Erhitzen Zersetzung, $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + H_3P$. Sehr kräftiges Reduktionsmittel. Hypophosphite. Darstellung:

$$3Ba(OH)_2 + 2P_4 + 6H_2O = 2H_3P + 3Ba(H_2PO_2)_2.$$

H_3P farbloses Gas, wie faule Fische riechend, selbstentzündlich durch geringe Beimengung von flüssigem H_2P; Ringbildung. Höchst giftiges Gas, in Wasser etwas löslich, schwache basische Reaktion. — Durch direkte Synthese entstehen das flüssige Phosphorchlorür PCl_3 und das feste Chlorid PCl_5. Zersetzung dieser Körper durch Wasser. Dissoziation des Chlorides.

Arsen.

§ 118. A. G. $As = 75$, V. G. des Dampfes 150 (10,34); also M. G. $= 300 = As_4$, 3 und 5wertig. Stahlgrau, metallglänzend, krystallinisch (rhomboedrisch), spröde, sp. G. 5,6. Sub-

limierbar (Arsenspiegel), nur unter hohem Drucke schmelzbar, knoblauchartiger Geruch des Dampfes. An der Luft erhitzt zu As_2O_3 verbrennend (bläulich weiße Flamme), in lufthaltigem Wasser oxydierbar (Fliegenstein, Arsenik, Scherben- oder Näpfchenkobalt, Cobaltum). Vorkommen gediegen und in Verbindung mit Metallen (Eisen, Nickel, Kobalt) und Schwefel. Arsengehalt der Schwefelkiese (H_2SO_4!). Darstellung aus dem Arsenkies: $4FeSAs = 4FeS + As_4$, oder durch Reduktion der arsenigen Säure. — Weißfeuer, Hartblei (Schrotfabrikation).

§ 119. Arsenige Säure (Anhydrid), Arsenik, weißer Arsenik, Giftmehl As_2O_3; regulär und rhombisch; schweres, weißes, geruchloses und fast geschmackloses Pulver; sublimierbar, V. G. des Dampfes 198, also M. G. = 396 = As_4O_6. Amorphes (glasartiges) Arsenik und dessen Verhalten für sich und in salzsaurer Lösung. Heftiges Gift; Gegengift frisch gefälltes Eisenhydroxyd. Reduktion von As_2O_3 durch Kohle; Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Darstellung durch Rösten arsenhaltiger Erze, Giftfänge, Hüttenrauch. Konservierungsmittel für zoologische Präparate. Die Arsenikesser. — Durch Auflösen von As_2O_3 in Ätzalkalien erhält man Na_3AsO_3 und K_3AsO_3, das hypothetische Hydrat H_3AsO_3 also dreibasisch; die übrigen Arsenite durch Wechselzersetzung. Scheelesches und Schweinfurter Grün. — Durch Kochen von As_2O_3 mit Salpetersäure erhält man Arsensäure $H_3AsO_4 = (HO)_3AsO$, starke Säure, sehr ähnlich der Phosphorsäure. Verhalten zu Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Anilinfarben, Arseniate. Durch Glühen von Arsensäure erhält man das Anhydrid As_2O_5.

§ 120. Arsenwasserstoff H_3As, farbloses, übelriechendes, höchst giftiges Gas; mit bläulichweißer Flamme brennbar. Zersetzung durch eine kalte Porzellanscherbe und durch Glühhitze. Arsenspiegel; Verhalten zu unterchlorigsaurem Natron: $As_4 + 6NaOCl = 2As_2O_3 + 6NaCl$, Unterschied von Antimon. Zersetzung von Höllensteinlösung. Reindarstellung aus Arsenzink und Schwefelsäure; neben Wasserstoff erhältlich durch Reduktion der Oxyde des Arsens durch naszierenden Wasserstoff:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2H_3As + 3H_2O.$$

Nachweis bei Vergiftungen, Marshscher Apparat.

Realgar As_2S_2, orangerote, monokline Kryställe. Verwendung des künstlichen zu Weißfeuer. Auripigment, Rauschgelb As_2S_3,

glänzende, goldgelbe Prismen; das künstliche ein schön citronengelbes Pulver. Darstellung aus den Elementen, aus As_2O_3 und Schwefel, aus arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff. Sulfosäuren und Sulfobasen:

$$As_2S_3 + 3(H_4N)_2S = 2(H_4N)_3AsS_3.$$

Zersetzung des Sulfoarsenites durch 6HCl. Calciumsulfhydrat und Rhusma. — Arsenpentasulfid nur auf Umwegen zu erhalten:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O,$$

$$2K_3AsS_4 + 6HCl = 3H_2S + 6KCl + As_2S_5.$$

Sulfarseniate. Reduktion der Arsensulfide nach voraufgegangener Röstung.

Antimon.

§ 121. A. G. Sb = 120, 3 und 5wertig. Bläulichweiß, metallglänzend, krystallinisch (rhomboedrisch, isom. mit As), spröde, sp. G. = 6,7. Schmelzbar (450°) und flüchtig. Verhalten des geschmolzenen Antimons an der Luft, Flores Antimonii; auch durch Salpetersäure oxydierbar. Darstellung aus dem Grauspießglanzerz (Sb_2S_3, Antimonium crudum) durch Rösten und Reduktion des Oxydes durch Kohle und Soda. Auch direkte Zersetzung des Spießglanzes durch Eisen. Das käufliche Antimon unrein, namentlich arsenhaltig; Reinigung durch Schmelzen mit Salpeter. Lettermetall, Britanniametall, Brechweinstein. Basilius Valentinus (15. Jahrh., Triumphwagen des Antimonii).

§ 122. Antimonoxyd $Sb_2O_3 = (SbO)_2O$, weiß, isodimorph mit Arsenik; beim Erhitzen an der Luft Tetroxyd bildend: $\overset{III}{SbO} . O . \overset{V}{SbO_2}$, in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, löslich in Salzsäure, Weinsäure $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overline{T}$ und Weinstein $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}\overline{T}$. Brechweinstein (Tartarus stibiatus) $\left.\begin{matrix}KO\\(SbO)O\end{matrix}\right\}\overline{T} + {}^1/_2$ aq. Darstellung durch Erhitzen von Antimon an der Luft, oder:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2.$$

Der ursprüngliche Niederschlag ist $Sb_2O_3 + H_2O = 2HO . SbO$, beim Kochen Zersetzung. Elektrochemisches Verhalten amphoter: $(SbO)NO_3$, $KO . SbO$.

Antimonsäureanhydrid $(SbO_2)_2O$, blaßgelbes Pulver, beim Glühen ebenfalls in Sb_2O_4 übergehend; Darstellung durch Erhitzen der Hydrate auf 275°. Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$, aus fünffach

Chlorantimon und Wasser (starke Erhitzung); liefert bei 200° Metantimonsäure $HSbO_3$, weißes Pulver, in Wasser sehr schwer löslich (Lakmusreaktion), am bequemsten durch Behandeln von Antimon mit Salpetersäure zu erhalten.

§ 123. Antimonwasserstoff H_3Sb, nur im Gemenge mit Wasserstoff bekannt, mit weißem Rauch (Sb_2O_3) verbrennend; sonst wie Arsenwasserstoff, doch ist NaOCl auf Antimonflecke ohne Wirkung. — Antimonchlorür $SbCl_3$, weiße krystallinisch weiche Masse (Antimonbutter), Schm. P. 72°, S. P. 230°, an der Luft trübe werdend. Zersetzung durch Wasser: $SbCl_3 + H_2O =$ SbO . Cl + 2HCl (Algarottpulver). Darstellung durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure und Destillation. Brunieren von Eisen und Stahl. — Antimonchlorid $SbCl_5$, schwere rauchende Flüssigkeit, sehr leicht Cl_2 abspaltend; aus den Elementen oder durch Behandeln des Chlorürs mit Chlor.

§ 124. Antimontrisulfid Sb_2S_3. a) Schwarzes krystallinisches. Grauspießglanzerz, rhombisch, meist krystallinisch-strahlige oder blättrige Massen, stahl- bis bleigrau. Mit Salzsäure Schwefelwasserstoff liefernd; sehr leicht schmelzbar. Beim plötzlichen Abkühlen amorph bleibend. Sulfantimonite: $Sb_2S_3 + 6KSH = 2K_3SbS_3 + 3H_2S$; mit den Sulfarseniten zusammen vorkommend; Fahlerze, Rotgiltigerze. — b) Drangerotes amorphes durch Fällung einer verdünnten Antimonchlorürlösung mit H_2S; am Licht allmählich schwarz und krystallinisch werdend (starke Verdichtung). — Schlippesches Salz (sulfantimonsaures Natron) $Na_3SbS_4 + 9H_2O$; blaßgelbe Tetraeder von bitterlich alkalischem Geschmack. Darstellung:

$$6NaOH + 2S_2 = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O,$$

$$3Na_2S + S_2 + Sb_2S_3 = 2Na_3SbS_4.$$

Abscheidung des Pentalsulfides (Goldschwefel) Sb_2S_5 durch verdünnte Säuren:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Vergleichende Zusammenstellung von N, P, As, Sb. Vergl. Wismut.

Bor.

§ 125. A. G. B = 11, dreiwertig. a) amorphes Bor. Grünbraunes Pulver, unschmelzbar, an der Luft glänzende Verbrennung (N!). b) Krystallisiertes Bor (aluminium- und kohlehaltig); quadratische Krystalle, Glanz, Härte, Lichtbrechung fast wie bei Diamant.

Sehr schwer oxydierbar, nur in schmelzenden Alkalien löslich, in Chlor verbrennend. Vorkommen als Borsäure und in Salzen derselben. Darstellung des amorphen durch Glühen von Borsäure mit Natrium, des krystallisierten durch Glühen des amorphen mit Aluminium und Auflösen in Salzsäure. Davy 1807, Gay-Lussac und Thenard 1808.

§ 126. Borsäure H_3BO_3, weiße Krystallschuppen, fettig anzufühlen, in Spiritus löslich (grüne Flammenfärbung, Borsäure-äther), mit Wasserdämpfen flüchtig; Bräunung von Curcumapapier. Bei 80° Zersetzung: $H_3BO_3 = H_2O + HO.BO$, bei 160° schmelzend, schließlich B_2O_3; farbloses, sehr hartes Glas, an der Luft Wasser aufnehmend, erst bei Weißglut flüchtig. Den Hydraten $(HO)_3B$ und HO.BO entsprechen keine Salze; die den Salzen entsprechenden Hydrate ($H_2B_4O_7$) unbekannt. Vgl. schweflige Säure, Kohlen-säure, Kieselsäure. Borax $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Einfachste Auf-fassung $Na_2O, B_2O_3 + B_2O_3$; das Anhydrid vorzüglich salzbildend. Leichte Zersetzung der Borate (sogar durch Kohlensäure), Verhalten von B_2O_3 in der Glühhitze. Boraxperle und Metalloxyde.

Die Suffioni Toskanas; Sassolin, Borax (Tinkal), Borazit. — Glasfabrikation, Anwendung in der Medizin (Antiseptikum). — Borstickstoff BN, weißes, sehr beständiges Pulver, bei Rotglut mit Wasser Ammoniak und Borsäure liefernd; im Knallgasgebläse zu Borsäure verbrennend. Synthese aus den Elementen; Verbrennen des Bors an der Luft.

Kohlenstoff.

§ 127. A. G. C = 12, 2 und 4wertig. a) Diamant, farblos, regulär, O und ∞O, verschiedene mOn, Diamantglanz, Brechungs-index 2,5, sehr starke Dispersion. Spaltbarkeit nach O, Flächen und Kanten meist konvex. Pulver dunkelgrau bis fast schwarz (Demantbord). Härtester Körper; Glasschneiden; sp. G. = 3,52. Nichtleiter der Elektrizität. Bei starker Weißglut in Graphit über-gehend. Säuren ohne Wirkung; schwierig zu CO_2 verbrennend. Brasilien, Golkonda, Kapland, meist auf sekundärer Lagerstätte (Itakolumit). Schmuckstein. — b) Graphit, Reißblei (§ 21), hexagonal oder monoklin, guter Leiter. Hohofengraphit, Retorten-graphit. Sehr schwer verbrennbar; liefert beim Behandeln mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gelbe Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$. — c) Organische, amorphe Kohle (cf. § 17) von sehr verschiedenen

Eigenschaften, mehr oder weniger leicht verbrennbar, auch indirekt leicht zu oxydieren. Ruß, Holzkohle (Meiler), Kokes. Darstellung reinen Kohlenstoffs. Was ist Knochenkohle? Verhalten zu Farbstoffen, Metallsalzen, Bitterstoffen. Entfuseln des Weingeistes. — Chinesische Tusche. — Gemeinsame Eigenschaften der drei Modifikationen. Anorganische und organische Chemie.

§ 128. Kohlensäure CO_2. Gasförmig, Wasser von 0° absorbiert 1,8 Vol., bei 15° 1 Vol. Kohlensäure. Aufperlen der kohlensauren Wässer (Sodawasser), verschwindende Lakmusrötung, Verhalten beim Kochen (Brunnenwasser, Bier). Bei 0° und 36 Atm. Druck flüssig, kritischer Punkt 35°. Farblose Flüssigkeit, $\alpha > \frac{1}{273}$, riesige Dampftension, S. P. 79°. Gaspolster der starren Kohlensäure (Leidenfrostsche Erscheinung). Verdunsten von fester Kohlensäure mit Äther im Vakuum: —100° C. — Das hyp. Hydrat $H_2CO_3 = (HO)_2CO$ bisher nicht dargestellt. — Brausen der Karbonate mit Säuren, Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat oder Kalkwasser; Bildung von sauren Salzen beim längeren Einleiten. Geologische Bedeutung des sauren kohlensauren Kalkes. — Partielle Reduktion der Kohlensäure durch Kohle, totale Reduktion durch Kalium oder Natrium. — Bildung von CO_2 durch Verbrennung von Kohlenstoff, also von Holz, Kohlen, Lichtern ꝛc.; bei der Fäulnis und Verwesung, durch den Atmungsprozeß der Tiere und Pflanzen; Alkoholgärung des Zuckers; durch vulkanische Prozesse; Brohl, Pyrmont, Neapel (Keller); Mofetten, Sauerbrunnen. 0,04 Vol. % der Atmosphäre (4—5 % der Exspirationsluft). Gebunden als Kalkstein, Marmor, Dolomit, Kreide, in den Knochen, Muschel- und Eierschalen. — Darstellung § 35, 54 und 59. Anwendung: Bleiweiß, Sodawasser und moussierende Getränke, Gärungsgewerbe; in der Medizin. — Ermittelung der Zusammensetzung durch Verbrennen von reinem Kohlenstoff in überschüssigem Sauerstoff; keine Volumänderung. 1 Vol. Kohlensäure (22 Gtle.) enthält 1 Vol. Sauerstoff (16 Gtle.), also 6 Gtle. Kohlenstoff = ½ Vol. des hypothetischen Kohlendampfes. Dasselbe ergiebt die Gewichtsanalyse (Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff und Absorption der Kohlensäure durch Ätzkali); 100 Kohlensäure enthalten 27,27 Kohlenstoff und 72,73 Sauerstoff; $\frac{27{,}27}{12} = 2{,}2725$, $\frac{72{,}73}{16} = 4{,}5450$, $2{,}2725 : 4{,}5450 = 1 : 2$.

Da das V. G. der Kohlensäure 22 ist, so muß sein $C_xO_{2x} = 12x + 2.16x = 44$, also $x = 1$.

Kohlenoxydgas CO, farblos, geruchlos, mit blauer Flamme zu CO_2 verbrennend, äußerst giftig schon bei wenigen Vol. Prozenten. Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin. Ofenklappen und Kohlenbecken. Mit Chlor direkt $CO.Cl_2$ bildend; sehr schwierig koerzibel. Bildung durch Reduktion von CO_2 durch glühende Kohlen (Verdoppelung des Volumens, starke Wärmebindung); aus Oxalsäure $C_2H_2O_4 - H_2O = CO_2 + CO$; durch Verbrennen von Kohle mit Zinkoxyd oder kohlensaurem Kalk. — Zusammensetzung. 1 Vol. Kohlenoxyd erfordert zur Verbrennung $^1/_2$ Vol. Sauerstoff und giebt 1 Vol. Kohlensäure; 1 Vol. Kohlensäure enthält aber 1 Vol. Sauerstoff, also enthielt 1 Vol. Kohlenoxyd (14 Gtle.) $^1/_2$ Vol. Sauerstoff (8 Gtle.); bleiben 6 Gtle. Kohlenstoff = $^1/_2$ Vol. Dampf: CO.

§ 129. Methan CH_4 (Methylwasserstoff $(CH_3)H$, Grubengas, Sumpfgas), farblos, geruchlos, Flamme gelblich, wenig leuchtend, mit 2 Vol. Sauerstoff (10 Vol. Luft) heftig verpuffend, § 67; Verpuffungsgrenzen das 6 und 14fache Luftvolumen. Sehr schwierig koerzibel. Mit Chlor im Sonnenlicht der Reihe nach CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ (Chloroform), CCl_4 und Salzsäure bildend. Erklärung der Umsetzungen aus der Annahme polarelektrischer Atome. Vorkommen: schlagende Wetter (feuriger Schwaden) und Davysche Sicherheitslampe. Fäulnis organischer Substanzen unter Wasser. Natürliches Leuchtgas (Baku, Pennsylvanien). Trockne Destillation organischer Stoffe (Kerzenflamme). Darstellung aus essigsaurem Natron:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\NaO\end{matrix}\right\} CO + NaOH = \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\} CO + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Äthylen $C_2H_4 = \left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} C$, ölbildendes Gas, unangenehmer Geruch, giftig, helleuchtende Flamme, mit 3 Vol. Sauerstoff heftige Explosion, in Wasser merklich löslich. Im glühenden Rohre in Kohle und Grubengas zerfallend (Leuchten der Flammen). Bestandteil des Leuchtgases (Kerzen- und Lampenflammen). Äthylen und Chlor. — 1 Vol. Äthylen erfordert zur Verbrennung 3 Vol. Sauerstoff und liefert (außer Wasser) 2 Vol. Kohlensäure, die 2 Vol. Sauerstoff enthalten; 1 Vol. Sauerstoff ist also zur Verbrennung des Wasserstoffs verbraucht. Demnach enthält 1 Vol.

Äthylen (14 Gtle.) 2 Vol. Wasserstoff (2 Gtle.), also 12 Gtle. = 1 Vol. Kohlenstoff: C_2H_4. Darstellung aus Alkohol und Schwefelsäure:

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Wiederholung über die Theorie der Flamme, § 66. Leuchten der homogenen Flammen unter starkem Druck, Herabdrücken der Leuchtkraft durch indifferente Gase. Hitze und Umfang der Flamme; Leuchtgasflamme mit Sauerstoff. Rauchen (Blaken) der Flamme. Lötrohr, Oxydations- und Reduktionsfeuer. Temperatur im Innern der Flamme; Hofmannscher Versuch.

Darstellung und Reinigung des Leuchtgases; Giftigkeit desselben wegen des Kohlenoxydgehaltes (6—10 %).

§ 130. Schwefelkohlenstoff CS_2, farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, sp. G. 1,27, unangenehmer Geruch, sehr flüchtig, S. P. + 48°. Erstarren (Hydratbildung) durch rasche Verdunstung. Unlöslich in Wasser; mit blauer Flamme zu CO_2 und SO_2 verbrennend. Porzellanscherbe. Vorzügliches Lösungsmittel für S, P, J, Harze, Fette ꝛc. Im Lichte Zersetzung in S und CS; mit Schwefelkalium Sulfokarbonat $(KS)_2CS$ bildend, die Sulfokohlensäure $(HS)_2CS$ leicht zersetzbar. Darstellung durch Verbrennung von Kohle in Schwefelgas. — Extrahieren von fetten und ätherischen Ölen, Vulkanisieren des Kautschuks.

Silicium.

§ 131. A. G. Si = 28, 4wertig. a) Amorphes Silicium, dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, Nichtleiter, leicht oxydierbar (SiO_2), in Flußsäure und ätzenden Alkalien löslich. Längere Zeit bei Luftabschluß erhitzt wird es dichter, unlöslich in HF und unverbrennlich in Sauerstoff. Sehr schwer schmelzbar. b) Kristallisiertes Silicium, sechsseitige, graphitartige Blättchen oder glänzend schwarze Oktaeder, Pulver dunkelbraun. Härter als Glas, sp. G. = 2,5. Guter Leiter. In O nicht oxydierbar, reduziert kohlensaures Kali zu kieselsaurem Salz. In heißer Natronlauge unter H-Entwicklung löslich, ebenso in einem Gemenge von HNO_3 und HF (freies Fluor?). In trocknem Chlor zu $SiCl_4$, in feuchtem zu SiO_2 verbrennend. — Vorkommen nur an Sauerstoff gebunden, nächst dem Sauerstoff das in größter Menge

vorkommende Element. Darstellung des amorphen aus Kieselfluorkalium:

$$2K_2SiF_6 + 4K_2 = 12KF + Si_2;$$

des krystallisierten durch gleichzeitigen Zinkzusatz und Entfernung desselben mit Salzsäure.

§ 132. Kieselsäure SiO_2. Polymorph, vgl. § 85. Hexagonaltetartoedrisch als Quarz, Bergkrystall 2c. Rechts und links ausgebildete Krystalle, Trapezflächen, Zirkularpolarisation. In Flußsäure löslich, ebenso in geschmolzenen ätzenden und kohlensauren Alkalien. — Amorphe Kieselsäure, weißes, scharfes Pulver, sp. G. = 2,2, durch Glühen dichter werdend, in wässerigen Alkalien mehr oder weniger leicht löslich. Der Opal ist amorphe Kieselsäure mit 3 — 12 % Wasser; auch Chalzedon, Feuerstein 2c. enthalten beigemengte amorphe Kieselsäure. Vorkommen in der Asche der Pflanzen, besonders reich die Schachtelhalme (Scheuerkraut), manche Gräser (Bambus, spanisches Rohr); Panzer der Infusorien und Diatomeen (Kieselguhr); Vogelfedern, Haare der Säugetiere. Die Kieselsäure sonst ganz indifferent, bei hoher Temperatur stark elektronegativ; wohl ausgeprägte Hydrate unbekannt. Darstellung von Wasserglas aus Sand und kohlensauren Alkalien; Zersetzung der Lösung durch viel und wenig Säure. Gallertbildung, Auflöslichkeit des Hydrates in Wasser und Säuren, beim Erhitzen Bildung von unlöslichem Anhydrid. Quell- und Mineralwasser; Kieselsinter des Geysir. Darstellung der wässerigen Kieselsäure durch Dialyse (Kolloide und Krystalloide), Verhalten der Lösung.

§ 133. Silikate. Die Hydrate der Kieselsäure sehr zahlreich und kompliziert. Empirische Zusammensetzung des Orthoklases $K_2O, 3SiO_2 + Al_2O_3, 3SiO_2$, des Enstatits MgO, SiO_2, der Hornblenden $\overset{II}{R}O, SiO_2$ (Metakieselsäure). Glimmer.

Fluorsilicium SiF_4, farbloses Gas von stechendem Geruch, an der Luft rauchend, aus Flußspat, Kieselsäure (Sand) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure darzustellen: $2CaF_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4HF$, $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$. Zersetzung des Gases durch Wasser: $SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$, $SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$. Die Siliciumfluorwasserstoffsäure nur in Lösung bekannt; das Kalisalz K_2SiF_6 schwerlöslich.

Kalium.

§ 134. A. G. K = 39, sp. G. = 0,865, einwertig. Schm. P. 62,5°, bei Rotglut grünes Gas. Mit Wasserstoff bei 350° silberglänzende, an der Luft selbstentzündliche Legierung K_2H, die bei 400° zerfällt. — Darstellung durch Elektrolyse von Ätzkali (Davy 1807) oder durch Destillation von verkohltem Weinstein bei Weißglut: $K_2CO_3 + C_2 = K_2 + 3CO$. Schwierige Operation; Bildung explosiver Verbindungen (K_2CO?). — Kaliumoxyd (Kali) K_2O, grauweiß, amorph, schwierig rein darzustellen (aus Ätzkali und Kalium), mit Wasser stark exothermische Zersetzung. — K_2O_4. — Kalihydrat (Ätzkali, Kaliumhydroxyd, lapis causticus) KOH, schmelzbar, in der Weißglut ohne Zersetzung flüchtig; an der Luft zerfließend und Kohlensäure absorbierend. Kalilauge. Darstellung durch Kochen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali mit Ätzkalk in eisernen (weshalb?) Gefäßen. Schwierig rein darzustellen. — Kohlensaures Kali $\left.\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right\}CO$, weiße zerfließliche Masse von stark alkalischer Reaktion, auch ein wasserhaltiges Salz mit $2H_2O$ bekannt. Darstellung im Großen aus der Pottasche (rohe und calcinierte Pottasche) oder aus den Staßfurter Abraumsalzen nach Art des Leblanc-Prozesses (§ 137). Fabrikation des böhmischen Glases, der Smalte, Seifenfabrikation. Das saure Salz $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}CO$ luftbeständig, schwach alkalisch, durch Einwirken feuchter Kohlensäure auf das neutrale Salz zu erhalten; beim Erhitzen (Kochen der Lösung) Regeneration desselben. — Schwefelsaures Kali K_2SO_4, feuerbeständig, Bestandteil des Kainits (Düngemittel); das saure Salz verhält sich wie das entsprechende Natronsalz, § 138.

§ 135. Salpetersaures Kali (Kalisalpeter) KNO_3, farblose rhombische oder hexagonale Krystalle, schmelzbar, beim Erhitzen für sich oder mit metallischem Blei salpetrigsaures Salz bildend: $KO.NO_2 = KO.NO + O$ (Zersetzung desselben durch verdünnte Säuren); bei noch höherer Temperatur entweichen N und O, Rückstand K_2O. Salpeter und Schwefel, Kohle und Eisen. Indischer Salpeter; Vorgänge in den Salpeterplantagen; Wirkung organisierter Fermente. „Brechen" des erhaltenen Kalksalpeters durch Pottasche. Darstellung aus Chilesalpeter (§ 73); Schießpulverfabrikation (Salpeter 75, Schwefel 12, Kohle 13 Gtle.). Die

Gleichung $4KNO_3 + S_2 + 3C_2 = 2K_2S + 6CO_2 + 2N_2$ nur eine rohe Annäherung. Knallpulver, Bauméscher Schnellfluß. Darstellung der Schwefelsäure und Salpetersäure; Pökeln des Fleisches. — Chlorsaures Kali $KClO_3$, monokline Blättchen, vgl. § 55 und 99. Darstellung im Großen durch Vermittlung des Ätzkalkes, weshalb vorteilhafter? Verhalten zu Schwefelantimon und amorphem Phosphor; schwedische Streichhölzchen. Bengalisches Feuer. In der Medizin starkes Oxydationsmittel (Antiseptikum). — Unterchlorigsaures Kali vgl. § 99.

§ 136. Kieselsaures Kali, Wasserglas. Fabrikmäßige Darstellung aus Quarzsand, kohlensaurem Kali und Kohle. Überziehen leicht verbrennlicher Körper (Theaterrequisiten). Bestandteil des böhmischen Glases (Kaliglas). Der Orthoklas K_2O, $3SiO_2 + Al_2O_3$, $3SiO_2$ die Quelle aller Kaliverbindungen: mechanische und chemische Verwitterung der Feldspatgesteine; Einfluß der gelösten Kohlensäure. Bedeutung der Kalisalze für die Ernährung der Pflanzen. — Chlorkalium KCl, Bestandteil des Meerwassers und der Salzsoolen; als Sylvin (Oktaeder) in den Staßfurter Abraumsalzen. — Brom- und Jodkalium, farblose Würfel, wichtige Salze für die Medizin und Photographie; cf. § 93 und 112. Darstellung des Jodkaliums 1) $6KOH + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$ und Zerstörung des Jodates durch Kohle, 2) durch Zersetzung des (synthetisch zu erhaltenden) Eisenjodürs durch kohlensaures Kali. — Saures Fluorkalium KF, HF, sehr beständig. — Einfach Schwefelkalium K_2S, stärkste Sulfobasis; Darstellung des pyrophorischen durch Reduktion des schwefelsauren Kalis durch Kohle; einer wässerigen Lösung aus Ätzlauge und Schwefelwasserstoff. Unbeständiger Körper. Polysulfurete des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Schwefel; Schwefellebern und Schwefelmilch. — Kennzeichen der Kalisalze. Violette Flammenfärbung; Spektrum. Konkurrenz der Natronsalze und Kobaltglas. Verhalten zu Weinsäure $(HO)_2\overline{T}$ und Platinchloridchlorwasserstoff $2HCl, PtCl_4$. Löslichkeit der übrigen Salze.

Natrium.

§ 137. A. G. $Na = 23$, s. G. $= 0{,}972$, einwertig. Schm. P. 95,6°. Na_2H. — Weniger heftige Affinitäten als Kalium, vergl. § 38 und 43. Darstellung die des Kaliums. Davy 1807. — Natron Na_2O und Ätznatron NaOH vergl. § 134; doch ist das

physikalische Verhalten des Ätznatrons an der Luft abweichend. — Kohlensaures Natron, Soda $Na_2CO_3 + 10H_2O$, monokline, schnell verwitternde Krystalle; Dampftension des Krystallwassers. Verhalten beim Erhitzen; die calcinierte Soda feuerbeständig. Stark alkalische Reaktion. Natronseeen, Bodenefflorescenz, Asche der See- und Strandpflanzen (Barilla). Die Revolutionskriege und der Leblancprozeß. 1) Erzeugung von Sulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure, 2) Reduktion des Sulfates zu Schwefelnatrium (Kohlenoxydgasbildung), 3) Zersetzung des Schwefelnatriums durch kohlensauren Kalk; 2) und 3) fallen in eine Operation zusammen. Komplikation des letzteren Prozesses; direkte Darstellung von Ätznatron. Ammoniaksodaprozeß. Zersetzung von saurem kohlensaurem Ammon durch gesättigte Kochsalzlösung, $(H_4N)HCO_3 + NaCl = H_4NCl + NaHCO_3$. Schwerlöslichkeit des letzteren Salzes. Zersetzung desselben durch Erhitzen. Bedeutung der Sodaindustrie. Das Bikarbonat $NaHCO_3$ Bestandteil der Säuerlinge und Stahlquellen; verhält sich wie das entsprechende Kalisalz. Magensäure. Brausepulver.

§ 138. Schwefelsaures Natron, Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$, monokline verwitternde Krystalle. Bei 33° Maximum der Löslichkeit. Unter 20° mit $10H_2O$, bei höheren Temperaturen (Erhitzen der bei 33° gesättigten Lösung) wasserfrei krystallisierend. Übersättigte Lösungen; starke Wärmeentbindung. Bestandteil vieler Mineralwässer, Abführmittel. Glas-, Soda- und Ultramarinfabrikation. — Das saure Sulfat $NaHSO_4 + H_2O$ bildet beim vorsichtigen Erhitzen dischwefelsaures Natron $(NaO \cdot SO_2)_2O$, welches erst in der Glühhitze SO_3 abspaltet. — Beim Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefel erhält man unterschwefligsaures Salz $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, farblose, luftbeständige Krystalle. Anwendung in der Photographie: $Na_2S_2O_3 + AgCl = NaAgS_2O_3 + NaCl$, als Antichlor der Bleichereien: $Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$. Verhalten des Salzes beim Erhitzen an der Luft, der Lösung zu verdünnten Säuren. — Salpetersaures Natron, Chilesalpeter $NaNO_3$, rhomboedrisch (kubischer Salpeter), hygroskopisch und deshalb zur Schießpulverfabrikation untauglich. Darstellung des Kalisalpeters und der Salpetersäure; wichtiges Düngemittel. —

§ 139. Phosphorsaures Natron $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, verwitternde Krystalle von alkalischer Reaktion, mit Höllensteinlösung

gelber Niederschlag von Ag_3PO_4. Darstellung im Großen durch Zersetzung von saurem phosphorsaurem Kalk durch Soda, im Kleinen durch Sättigen von Phosphorsäure mit Soda. Beim Glühen erhält man unter Wasserabspaltung pyrophosphorsaures Natron $Na_4P_2O_7$, welches mit $10H_2O$ krystallisiert; mit Höllenstein weißer Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber, § 116. — Metaphosphorsaures Natron $NaPO_3$ durch Glühen von Phosphorsalz, siehe Ammonium. — Unterchlorigsaures Natron (Eau de Labarraque) § 99.

§ 140. Borsaures Natron, Borax $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, monoklin, schwach verwitternd, alkalische Reaktion. Verhalten beim Erhitzen; gebrannter Borax, Boraxglas. Flammenschutzmittel (4 Tle. Borax, 3 Tle. Bittersalz). Boraxperle und Metalloxyde, Löten von Gold und Silber; basische Borate. Aus gesättigt warmer Lösung (60°) in Oktaedern krystallisierend. Verhalten zu Säuren; Kohlensäureabsorption unter Bildung freier Borsäure und $NaHCO_3$. Zersetzung des Borax durch starkes Verdünnen mit Wasser. Tinkal und künstlicher Borax; Antiseptikum. — Kieselsaures Natron (Natronwasserglas), Bestandteil des gewöhnlichen Glases. — Chlornatrium § 1, 40, 48, krystallisiert bei Gegenwart organischer Stoffe (Harnstoff) in Oktaedern. In heißem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem (100 Tle. Wasser circa 36 Tle. Salz); Darstellung des Kalisalpeters. Salzbergbau und Salinenbetrieb; Gewinnung aus dem Meere durch Verdampfen und Gefrieren. Denaturierung des Salzes. — Schlippesches Salz § 124. — Kennzeichen der Natronsalze; Empfindlichkeit der Flammenreaktion; Spektrum. Wasserlöslichkeit der Natronsalze.

Ammonium.

§ 141. Parallelismus des chemischen Verhaltens von Salmiakgeist mit den gelösten Oxydhydraten von Kalium und Natrium; vergl. § 50 und 114. Isomorphismus der Salze von Kalium und Ammonium. Unitare Auffassung der Synthesen H_3N, HCl und $(H_3N)_2$, H_2SO_4 durch die Hypothese des Radikales Ammonium als $(H_4N)Cl$ und $(H_4N)_2SO_4$, des Salmiakgeistes H_3N, H_2O als $(H_4N)OH$. Bedenklichkeit der letzteren Annahme. Austauschbarkeit des Radikales $(H_4N)'$ bei Wechselzersetzungen; Darstellung des Ammoniumamalgams durch Elektrolyse von wässerigem Ammoniak

mit Queckſilberkathode, oder durch Wechſelzerſetzung von Natriumamalgam mit Salmiaklöſung $2(H_4N)Cl + Na_2Hg = (H_4N)_2Hg + 2NaCl$ (allgemeine Darſtellungsmethode der Amalgame). Metallglänzende, ſehr lockere Maſſe von Butterkonſiſtenz, ſehr bald in Hg, $2H_3N$ und H_2 zerfallend (Volumverhältniſſe). Verhalten des gasförmigen Ammoniaks gegen Säureanhydride: $2\overset{III}{H_3}N = \overset{V}{H_4}N + \overset{III}{H_2}N$ (Amid).

§ 142. Schwefelſaures Ammon $(H_4N)_2SO_4$ entſteht u. a. durch Beſtreuen des Stalldüngers mit Gyps; luftbeſtändig. — Salpeterſaures Ammon $(\overset{V}{H_4}N)O \,.\, \overset{V}{N}O_2$, hygroſkopiſch und ſehr leicht löslich (Kältemiſchungen). Darſtellung durch Neutraliſation von Salmiakgeiſt oder kohlenſaurem Ammon durch Salpeterſäure. Beſtandteil des Regenwaſſers. In trockner Luft beſtändig, zerfällt beim Erhitzen glatt in Waſſer und Stickoxydul, § 113. — Phosphorſaures Ammonoxydnatron, Phosphorſalz $Na(H_4N)HPO_3 + 4H_2O$, monokline Kryſtalle, aus phosphorſaurem Natron und Salmiak bei Siedehitze zu erhalten, liefert beim Erhitzen metaphosphorſaures Natron $NaPO_3$. Lötrohrverſuche, Kieſelſäureſkelett. Baſiſche Metaphosphate.

§ 143. Käufliches kohlenſaures Ammon, Gemenge von ſaurem Karbonat $(H_4N)HCO_3$ u. carbaminſaurem Ammon $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ H_2N \end{matrix}\right\} CO$, durchſcheinende, feſte, faſerig kryſtalliniſche Maſſen, an der Luft $2H_3N$ und CO_2 abſpaltend (ſcharfer Ammoniakgeruch) und pulveriges ſaures Karbonat hinterlaſſend. Trennung der Beſtandteile durch 90prozentigen Alkohol. Die wäſſerige Löſung iſt z. T. eine chemiſche:

$$\left.\begin{matrix} H_4NO \\ H_2N \end{matrix}\right\} CO + H_2O = \left.\begin{matrix} H_4NO \\ H_4NO \end{matrix}\right\} CO,$$

ſodaß die Waſſerlöſung neben dem ſauren das neutrale Karbonat enthält. Darſtellung durch Sublimation von Salmiak mit kohlenſaurem Kalk; eine Löſung von $(H_4N)HCO_3$ erhält man durch Einleiten von überſchüſſiger CO_2 in Salmiakgeiſt. Bildung von kohlenſaurem Ammon bei der Deſtillation von Knochen (Knochenkohle), Leder, Horn (Sal cornu cervi, Hirſchhornſalz), Steinkohlen (Gaswaſſer), bei der Fäulnis ſtickſtoffhaltiger Verbindungen (gefaulter Harn). Verhalten der Ackerkrume. — Salmiak H_4NCl, kryſtalliniſches Pulver (Oktaeder) oder zähe, durchſcheinende, faſerig

krystallinische Kuchen, sehr leicht in Wasser löslich, beim Kochen etwas H_3N entlassend. Jupiter Ammon oder hâma-njak? Zersetzung des Gaswassers mit Kalkmilch und Einleiten des Gases in Salzsäure, vergl. § 50, 57, 77, 114. — Ammoniumhydrosulfid $(H_4N)SH$ in Lösung durch Sättigen von Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff zu erhalten. Sog. Schwefelammonium, starke Sulfobasis, anfangs farblos, an der Luft gelb werdend; die gelbe Lösung enthält u. a. Polysulfurete des Ammoniums und freien Schwefel. — Flüchtigkeit der Ammonsalze. Ammoniakentwicklung mit Kalilauge oder Kalkmilch; Geruch, Reagenzpapiere, Salmiaknebel. Platinchloridchlorwasserstoff und Weinsäure wirken wie bei Kalisalzen; die übrigen Salze leicht löslich.

Vergleichung der Alkalimetalle (al-kaljun). Die Spektralanalyse und das Lithium. Merkwürdigkeit der großen Verbreitung einiger Elemente bei ihrer spurenhaften Menge.

Calcium.

§ 144. A. G. Ca = 40, sp. G. = 1,58, zweiwertig; speisgelbes, hämmerbares Metall; in trockner Luft beständig, beim Erhitzen lebhaft verbrennend. Schmelzbar, nicht flüchtig; heftige Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur. Darstellung durch Elektrolyse oder durch Reduktion von Jodcalcium mit Natrium in hoher Temperatur. Davy 1808. — Calciumoxyd, Kalk, gebrannter Kalk CaO. Die Dissoziation des kohlensauren Kalkes gelingt vollständig nur bei gleichzeitiger Entfernung der Kohlensäure (Wirkung der Kohle § 77). — Calciumhydroxyd, Kalkhydrat $Ca(OH)_2$, in der Glühhitze zerlegbar, in 1000 Tlen. Wasser löslich (§ 6, 35, 54, 58), Trübung der Lösung beim Erhitzen. Verhalten von konzentrierten und verdünnten Kalksalzlösungen zu Ätzkali und Ammoniakliquor. Fetter Kalk; Erhärten des Luftmörtels. Thonhaltiger Kalkstein, magerer Kalk, hydraulischer Mörtel; Wasserbindung des basischen Doppelsilikates. Natürliche und künstliche Cemente, Ducksteín (Traß). Bedeutung des Zuckerkalkes. — Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$, unlöslich in Wasser; Fällung löslicher Kalksalze durch Soda. Löslich in kohlensaurem Wasser als $Ca(HCO_3)_2$. Dimorph; rhomboedrisch als Kalkspat (§ 6), rhombisch als Aragonit (Erbsenstein, Sprudelstein). Künstliche Darstellung der beiden Formen. Austern-, Muschel-, Eierschalen, Kreide, echte

Perlen und Korallen, Chitinskelett der Arthropoden, Knochen der Wirbeltiere (6%).

§ 145. Schwefelsaurer Kalk, als Gyps $CaSO_4 + 2H_2O$, § 9; 1000 Tle. Wasser von 0° lösen 2 Tle. Gyps. Trübung der Lösung beim Erwärmen; Verhalten der gelösten Kalksalze zu Schwefelsäure. Düngende Kraft des Gypses (Wiesen und Kleefelder) durch Bildung von Ammonsulfat. Gypsverbände und Stuck. Anhydrit $CaSO_4$, rhombisch, Begleiter der Salzlager; Gypsbildung. — Salpetersaurer Kalk, Mauersalpeter; Salpeterplantagen, § 135. — Chlorkalk, Bleichkalk, Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Ätzkalk. Darstellung: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. Schwacher Chlorgeruch, die wässerige Lösung durch verdünnte Säuren leicht zersetzbar: $2Ca(OCl)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2H_2O + 2Cl_2 + O_2$; selbst die atmosphärische Kohlensäure zerlegt ihn: $2Ca(OCl)_2 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + 2Cl_2 + O_2$; Salzsäure giebt statt O_2 2 Mol. Chlor mehr. Merkwürdige Sauerstoffentwicklung bei Gegenwart der Oxyde von Kupfer, Nickel und Kobalt. Transportables Chlor. — Neutraler phosphorsaurer Kalk $Ca_3(PO_4)_2$, unlöslich in reinem Wasser, wenig löslich in kohlensaurem Wasser und Salzlösungen. Bildet mit Chlor- und Fluorcalcium den hexagonalen Apatit, für sich den Phosphorit (Hauptmasse der Koprolithen). Hauptbestandteil ($^4/_5$) der Knochenasche, der Rest ist kohlensaurer Kalk. Behandlung eines Knochens mit Salzsäure; Verbrennung eines solchen. Körnerfrüchte (Samenbildung) und Phosphate. Superphosphat § 116. Kieselsaurer Kalk, Bestandteil vieler Silikate (Hornblenden, Kalkfeldspäte) und des Glases.

§ 146. Chlorcalcium $CaCl_2 + 6H_2O$, sehr hygroskopisch und in Wasser unter starker Abkühlung löslich (mit Schnee oder Eis vorzügliche Kältemischung, bis — 48°). Beim Erhitzen resultiert wasserfreies $CaCl_2$ unter partiellem Chlorverlust und Sauerstoffaufnahme (alkalische Reaktion); ebenfalls sehr hygroskopisch, unter starker Wärmeentwicklung löslich (Krystallwasser). Anwendung. — Fluorcalcium CaF_2, Flußspat; bekanntes Mineral, Würfel mit oktaedrischer Spaltbarkeit, unlöslich in Wasser, meist schön gefärbt. Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Flußmittel. In geringer Quantität in den Knochen (Zahnschmelz) enthalten, vergl. § 102. — Einfach Schwefelcalcium CaS, durch Reduktion von schwefelsaurem Kalk mit Kohle oder Glühen von Kalk in Schwefel-

wasserstoff zu erhalten, weißlicher Körper, Balmainsche Leuchtmasse. Mit Wasser Hydroxyd und Hydrosulfid bildend; letzteres entsteht auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch. Depilatorium; Bestandteil des Rhusma. — Fällung der löslichen Kalksalze durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien. Rotgelbe Flammenfärbung.

§ 147. Glas ist ein Gemenge von zwei und mehr Silikaten. Natronkalkglas, Kalikalkglas, Kalibleioxydglas (Flintglas, Straß, Krystallglas); das Bouteillenglas enthält noch Thonerde, Eisenoxyd und -Oxydul. Bestandteile des Glassatzes und Umsetzung derselben beim Schmelzen (Glaubersalz und Kohle). Oxydation des Eisenoxyduls durch Salpeter, Mennige, Arsenik, Braunstein; letzterer vielleicht auch physikalisch wirkend (Komplementärfarben). Glasthränen und Bologneser Fläschchen; Hartglas. Milchglas (Beinglas) und Email (Zinnoxyd). Rotes Glas (Kupferoxydul und Eisenoxyd), blaues (Kobaltoxyd), violettes (Braunstein), grünes Glas (Chromoxyd oder Eisenoxydul).

Strontium.

§ 148. A. G. Sr = 87,5, s. G. = 2,5, zweiwertig, aus der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides, sehr ähnlich dem Calcium. Nicht sehr verbreitet; als kohlensaures Salz, Strontianit (von Strontian in Schottland), rhombisch, isomorph mit Aragonit; als rhombisches Sulfat (Cölestin von Jena und Sizilien). — Strontiumoxyd, Strontian SrO und das Hydroxyd $Sr(OH)_2$ wie die entsprechenden Baryumverbindungen zu erhalten. — Salpetersaurer Strontian durch Auflösen von Strontianit in Salpetersäure. Karminrote Flammenfärbung; Feuerwerkerei. Vorsichtsmaßregeln bei Herstellung der Mischungen. Schwerlöslichkeit des Sulfates (Gypslösung).

Baryum.

§ 149. A. G. Ba = 137; das Metall kaum bekannt (barys = schwer). — Baryt BaO (s. G. 4,5) durch Glühen des Nitrates zu erhalten (das kohlensaure Salz schwierig zerlegbar), bildet mit Wasser unter heftiger Erhitzung Ätzbaryt. $Ba(OH)_2$ in der Glühhitze zerlegbar, in heißem Wasser leicht löslich und mit $8H_2O$ krystallisierend; bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Tln. Wasser

löslich. Barytwasser und Kalkwasser. Darstellung des Ätzbarytes durch Reduktion von Schwerspat mit Kohle (Kohlenoxydbildung) und Kochen der wässerigen Lösung des Schwefelbaryums mit Kupferoxyd. — Baryumsuperoxyd BaO_2 entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von BaO im kohlensäurefreien Luftstrome, giebt beim stärkeren Erhitzen die Hälfte des Sauerstoffes ab. Mit Säuren Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd bildend. — Kohlensaurer Baryt $BaCO_3$, rhombisches Mineral (Witherit), isomorph mit Aragonit, unlöslich in Wasser. England. — Schwefelsaurer Baryt $BaSO_4$ als rhombischer Schwerspat (s. G. = 4,6), beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Nachweis der Schwefelsäure (Salzsäurezusatz!). Gypswasser. Permanentweiß. Zersetzung des Schwerspates durch Glühen mit kohlensaurem Natron; weniger vollständig durch Kochen mit Sodalösung. — Salpetersaurer Baryt $Ba(NO_3)_2$ und Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$ sind lösliche Salze; Darstellung aus kohlensaurem Baryt oder Schwefelbaryum und den betreffenden Säuren. Jedes dieser Salze in der zugehörigen Säure unlöslich. Grünfeuer. — Schwefelbaryum BaS, gegen Wasser wie Schwefelcalcium. — Die löslichen Barytsalze und der kohlensaure Baryt starke Gifte. — Vergleichung der Metalle der alkalischen Erden.

Magnesium.

§ 150. A. G. Mg = 24, sp. G. = 1,74, 2wertig. Silberweiß, wenig fest; bei hoher Temperatur flüchtig: Leuchtkraft der Magnesiumflamme (MgO). Photographie. Verhalten zu heißem Wasser (vgl. § 43), zu Salzsäure und Salmiaklösung. Darstellung durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium oder durch Zersetzung desselben durch Natrium bei hoher Temperatur. — Magnesia MgO (gebrannte Magnesia), weißer, sehr voluminöser Körper, in 50000 Tln. Wasser löslich (Lakmusreaktion), durch Erhitzen des kohlensauren Salzes. Bekanntes Arzneimittel. — Das Hydroxyd $Mg(OH)_2$ aus Bittersalz und Kalilauge (Barytwasser). — Kohlensaure Magnesia $MgCO_3$, rein als Magnesit, mit dem isomorphen $CaCO_3$ den Dolomit bildend. Durch Fällung von Bittersalz mit Soda erhält man basische Salze, löslich in Salmiak unter Doppelsalzbildung; Verhalten des Bittersalzes zu Ammoniak. Das Bikarbonat in vielen Quellen. — Schwefelsaure Magnesia

$MgSO_4 + 7H_2O$, Bittersalz, rhombische, leicht lösliche Krystalle. Bitterwässer, Meerwasser, Mutterlauge der Salzsoolen, Doppelverbindungen der Staßfurter Abraumsalze. Bittersalzlösung giebt mit Salmiak, Ammoniak und phosphorsaurem Natron unlösliche phosphorsaure Ammonmagnesia $(H_4N)MgPO_4 + 6H_2O$, fast unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia. — Kieselsaure Magnesia als Olivin, Serpentin, Talk (Speckstein), Meerschaum, mit Kalksilikaten in isomorpher Mischung als Augit und Amphibol, § 25. Asbest. — Chlormagnesium $MgCl_2 + 6H_2O$, sehr zerfließlich; beim Erhitzen Zersetzung in Magnesia und Salzsäure. Darstellung der wasserfreien Verbindung $MgCl_2$ mit Hülfe von Salmiak. Grund die Dissoziation (Wärmebindung) des Salmiaks. $MgCl_2$ gegen Wasser wie das betreffende Kalksalz. Carnallit $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$.

Zink.

§ 151. A. G. $Zn = 65$, sp. G. $= 6{,}8$, zweiwertig. Bläulichweiß, krystallinisch, spröde. Verhalten bei 120° und 200°. Schm. P. 360°, in der Weißglut destillierbar (mit Flamme verbrennend). Das käufliche unreine Zink auch in Kalilauge (H-Entwicklung) löslich; Salzbildung; Gegenwart von Eisen. Geruch des mit Zink entwickelten Wasserstoffgases. Galvanisieren des Eisens. Legierungen: Messing, Neusilber. Gewinnung durch Röstung der Erze und Destillation des erhaltenen Oxydes mit Kohle (Muffeln). Zinkstaub und Kadmium. — Zinkoxyd ZnO, weiß, beim Erhitzen gelb, sehr locker (lana philosophica), unlöslich in Wasser, bei Weißglut flüchtig, durch Wasserstoff nicht reduzierbar. Darstellung: Erhitzen des Metalles an der Luft, Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Zink. Zinkweiß. $Zn(OH)_2$ durch Fällung des Sulfates mit Ätzalkalien, im Überschuß derselben (auch in H_3N) löslich; Salzbildung, vgl. Thonerde. — Schwefelsaures Zink, Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7H_2O$, rhombisch, isomorph mit Bittersalz, ein H_2O fester als die übrigen gebunden. Bei 30° monoklin mit $6H_2O$ krystallisierend. Rammelsberg. Giftig. — Kohlensaures Zink $ZnCO_3$ als edler Galmei, rhomboedrisch, isomorph mit Kalkspat und Magnesit, Kadmia der Alten. Durch Fällung von Zinkvitriol mit Soda entstehen basische Salze. Anlaufen des Metalles an der Luft. — Kieselzinkerz, gemeiner Galmei, wasserhaltiges Silikat, ausgezeichnet

hemimorphisch. — Chlorzink $ZnCl_2$, wasserhaltig durch Auflösen von Zink in Salzsäure, sehr leicht löslich in Wasser, ätzend. Zinkbutter und Zinkoxychlorid. — Schwefelzink, Zinkblende, regulär, Rhombendodekaeder und dessen Hemitropieen, blaßgelb, meist von Eisen stark gefärbt. Amorph vollkommen weiß, durch Fällung von Zinkvitriol mit Schwefelammon (weshalb nicht H_2S?). Saure Reaktion der Zinksalze; Trennung des Zinks vom Eisen.

Aluminium.

§ 152. A. G. $Al = 27$, sp. G. $= 2{,}56$, dreiwertig. Fast silberweiß, Stich ins Blaue, duktil und hämmerbar (Blattaluminium), sehr fest; im kompakten Zustande selbst in der Glühhitze sehr beständig. Wasser kaum zersetzend, in Salzsäure und Kalilauge leicht löslich (H). Als Thonerde sehr verbreitet, aber schwierig darstellbar. Elektrolyse; Zersetzung eines innigen Gemenges von Chloraluminium-Chlornatrium, Kochsalz und Kryolith (vgl. unten) durch metallisches Natrium in der Glühhitze. Das fabrikmäßig dargestellte enthält u. a. Eisen und Silicium (bis 6%). Aluminiumbronze. — Aluminiumoxyd, Thonerde Al_2O_3; hexagonal als Korund (Sapphir, Rubin, Smirgel), nur vom Diamanten ritzbar, auch künstlich darstellbar. Amorph (durch Glühen des Hydrates oder des Ammoniumalauns) weißes Pulver, im Knallgasgebläse schmelzbar, nur durch Schmelzen mit Ätzalkalien oder saurem schwefelsaurem Kali in Lösung zu bringen; weder durch H noch durch C reduzierbar. Verhalten zu Kobaltsolution (Aluminatbildung). — Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat $Al(OH)_3$, durch Fällen eines A.-Salzes mit Ammoniak oder Sodalösung, amorphe, gummiähnliche Masse, in Säuren und Alkalien (exkl. H_3N) leicht löslich. Löslichkeit in Alaunlösung, kubischer Alaun. Beim vorsichtigen Erhitzen resultiert $Al_2O_3, H_2O = AlO(OH)$. Darstellung von Kali- oder Natronaluminat ($NaO.OAl$); sehr leicht zersetzbare Körper; Spinell $Zn(O.OAl)_2$. Orthoaluminate nicht bekannt. Lösliche Thonerde durch Dialyse von Chloraluminium. Thonerde und Farbstoffe. Beizen (essigsaure Thonerde) und Lackfarben. — Schwefelsaure Thonerde $Al_2O_6(SO_2)_3 + 18H_2O$, konzentrierter Alaun, durch Zersetzung von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure. — Schwefelsaures Thonerde-Kali, Alaun $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, vgl. § 2. Durch starkes Glühen zersetzbar. Rückstand Al_2O_3 und

K_2SO_4. Darstellung i. K. durch Vermischen von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali (oder Chlorkalium); i. G. durch Glühen des Alunits $KAl(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$ (römischer oder kubischer Alaun), oder aus Alaunschiefer, einem Gemenge von Thon, Braunkohle und Markasit (FeS_2); Abscheidung des Eisens, Mehlmachen. Isomorphismus s. § 86.

§ 153. Kieselsaure Thonerde wesentlicher Bestandteil vieler, namentlich gesteinsbildender Mineralien (Feldspäte, § 24 und 133) und ihrer Zersetzungsprodukte: Kaolin, Thon, Lehm. Mergel = Thon mit Beimengung von kohlensauren Salzen (Calcium, Eisen, Magnesium) und organischen Stoffen. Fette (plastische) und magere Thone. Porzellan (Biscuit); Steingut (Fayence); Töpferwaaren; Salz- und Bleiglasur (Bleiglanz). — Ultramarin enthält kieselsaure Thonerde, Natron, Kalk und Schwefel als Sulfid und Sulfat; Zersetzung durch Salzsäure. Darstellung aus Thon, Glaubersalz und Kohle ev. Schwefel. Grünes und blaues Ultramarin. — Chloraluminium $AlCl_3$, nach der Dampfdichte Al_2Cl_6 (vgl. Schwefel S_6 und S_2), weißliche krystallinische Masse, an der Luft rauchend, äußerst hygroskopisch, starke Erwärmung mit Wasser, schmelzbar und flüchtig. Durch Glühen von Thonerde mit Kohle im Chlorstrome fabrikmäßig hergestellt. In Lösung durch Behandeln von Thonerde mit Salzsäure, beim Abdampfen Zersetzung. — Kryolith $AlF_3, 3NaF$ (Grönland); Kryolith-Sodaprozeß: $2AlF_3, 3NaF + 6CaO = 6CaF_2 + Al_2O_3, 3Na_2O$; $Al_2O_3, 3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = 2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3$; gleichzeitig vorteilhafte Alaundarstellung. — Geschmack der Thonerdesalze; Verhalten zu Kohlensäure (Sodalösung), auch Schwefelammon fällt Thonerdehydrat.

Eisen.

§ 154. A. G. Fe = 56; 2, 3, 4 und 6wertig. Reines Eisen dem Schmiedeeisen am ähnlichsten; aus Eisenoxyd (oder Chlorür) und Wasserstoff oder durch Schmelzen von Clavierdraht mit Eisenoxyd und Glaspulver. Eisen und trockne Luft; gleichzeitige Einwirkung des Wassers und der Kohlensäure. Passivität des Eisens; Oxydschicht.

1. Guß- oder Roheisen mit 3—5 % Kohlenstoff, teils chemisch gebunden, teils als Graphit mechanisch beigemengt; außerdem kleine Mengen Silicium, Mangan, Stickstoff, Phosphor und Schwefel

enthaltend. Verhältnismäßig leicht schmelzbar, spröde, nicht schweißbar, krystallinisch blätterig. Weißes und graues Roheisen. Kohlenstoffbindung und Salzsäure. Gußeisen für Kohlenoxyd und Wasserstoff durchdringlich; Dissoziationsspannung. S. G. = 7 und 7,7.

2. Stab- oder Schmiedeeisen, $^1/_2$ % Kohlenstoff, Spuren von Mangan und Silicium, sehr schwer (1500°) schmelzbar. Schweißbar (Aufstreuen von Lehm!), sehniges Gefüge, große Zähigkeit, wenig elastisch. Einfluß der Erschütterungen. Beim Ablöschen weich bleibend. Hammerschlag. Rotbrüchig durch Schwefelgehalt, kaltbrüchig durch Phosphor. Temporär magnetisch. S. G. = 7,8.

2. Stahl, 1—2 % Kohlenstoffgehalt, Stickstoff, Mangan, Silicium, Aluminium führend. Feinkörniges bis dichtes Gefüge, weniger zähe aber härter, spröder (elastischer) als Schmiedeeisen. Schweißbar und schmelzbar. Härten und Anlassen des Stahles (Anlauffarben). Dauernder Magnetismus. S. G. = 7,82.

Vorkommen gediegen mit Nickel und Wasserstoff in manchen Meteorsteinen, sonst meist vererzt, an Sauerstoff und Schwefel gebunden. Stahlquellen. Hämoglobin und Bleichsucht; Eisen und Chlorophyllbildung. — Metallurgische Darstellung nur aus den Sauerstoffverbindungen (Magneteisenstein, Roteisenstein, Spateisenstein, Brauneisenstein). Aufbereitung und Röstung; Zuschläge und Schlackenbildung. — Hohofenprozeß mit Kokes oder Holzkohlen. Bedeutung des Kohlenoxydes. Darstellung des Stabeisens durch Frischen, Puddeln oder Bessemern (Windfrischen); Rolle des Oxyduloxydes. Analoge Entstehung von Frisch- und Puddelstahl. Cement- und Bessemerstahl. Damaszenerstahl (Wootz), Gußstahl.

§ 155. Eisenoxydul FeO unbekannt. Das Hydrat $Fe(OH)_2$ aus Oxydulsalzen und Kalilauge, bei Ausschluß von Luft weiß, rasch grün und gelbbraun werdend. Hohe Oxydationsfähigkeit (Chlorkalklösung); starke Basis. — Kohlensaures Eisenoxydul $FeCO_3$, als Spateisenstein (vgl. § 22) meist die Karbonate von Mangan, Calcium, Magnesium enthaltend. Auf nassem Wege weißer, unbeständiger Niederschlag, an der Luft unter Verlust der Kohlensäure in Oxydhydrat übergehend. Das Bikarbonat der wirksame Bestandteil der Stahlquellen, oft im künstlichen Sodawasser. — Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO_4 + 7H_2O$, blaugrüne, monokline Krystalle, wasserfrei (das 7. H_2O erst bei 300° fortgehend) weiß. Auch triklin mit $5H_2O$ (Kupfervitriol) und rhombisch mit $7H_2O$ (Bittersalz) krystallisierend. An der Luft

gelber Überzug von basischem Oxydsalz; analoges Verhalten der wässerigen Lösung. Beim Erhitzen Zersetzung: $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$; Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure § 106. Verhalten der Lösung zu Stickoxyd. Rammelsberg und Gruben-wässer, Darstellung i. G. aus Schwefelkies und Markasit. Färberei, Desinfektionsmittel. — Eisenchlorür $FeCl_2$, weiße, sublimierbare Kryställe (Eisen und gasförmige Salzsäure); wasserhaltig mit $4H_2O$ blaßgrün. — Kieselsaures Eisenoxydul, Bestandteil vieler Silikate. — Einfach Schwefeleisen FeS, aus den Elementen § 39, durch Fällung der Oxydulsalze mit Schwefelammon schwarzer Niederschlag, höchst oxydierbar ($FeSO_4$ 2c.); heiße Stollen im Rammelsberg. — Eigenschaften der Oxydulsalze (Ferrosalze): Farbe, Geschmack, Verhalten an der Luft oder zu Oxydations-mitteln (Salpetersäure, Chlor); Verhalten zu H_2S, $H_4N.SH$, zu Kali, Natron 2c.

§ 156. Eisenoxyd (Sesquioxyd) Fe_2O_3, als Eisenglanz oder Roteisenstein vgl. § 12; amorphes braunrotes Pulver (Colcothar, Caput mortuum, Englischrot) durch Glühen des Hydrates; Rück-stand bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure, unlöslich in Wasser, schwierig in Säuren löslich. Das Hydrat $Fe(OH)_3$ braunroter Niederschlag beim Zersetzen eines Oxydsalzes mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (Ammoniak). Brauneisenerz und seine Varietäten (Eisenocker). Sumpferz und Kohlensäurebedarf der Wasserpflanzen. Eisenrost. Schwache Basis; kein kohlensaures Salz. Auflöslichkeit des frisch gefällten Hydrates in Eisenchlorid. Lösliches Eisenoxydhydrat und Dialyse. Antidotum Arsenici. — Schwefelsaures Eisenoxyd $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_6(SO_2)_3$, gelblich, die Wasserlösung rotgelb. Verhalten beim starken Erhitzen. Dar-stellung der Lösung aus Eisenvitriol, Schwefelsäure und Salpeter-säure. Reaktion des Stickoxydes, Nachweis der Salpetersäure. Löslichkeit in Alkohol und Darstellung reinen (oxydfreien) Eisen-vitriols. Gerbsäure und Darstellung der Galläpfeltinte. Basische Salze. — Phosphorsaures Eisenoxyd $FePO_4 + 2H_2O$, Bestandteil des Raseneisensteines (Sumpferzes), durch Fällung zu erhalten, gelblichweiß. — Eisenalaun (§ 86), amethystfarbig, sehr unbeständig. — Eisenchlorid $FeCl_3$ durch Synthese aus den Elementen, metall-glänzend, eisenschwarz, sehr leicht sublimierbar, äußerst hygroskopisch. Spezifische Wärme des Eisens 0,114, Atomgewicht also 6,4:0,114 = 56. Dampfdichte des Eisenchlorids 162,5, also M. G. = 325

entsprechend Fe_2Cl_6; vgl. Aluminium und Schwefel. In Lösung (gelb- bis rotbraun) durch Auflösen von Oxydhydrat in Salzsäure oder Eisen in Königswasser zu erhalten. Schwierig krystallisierend (mit $6H_2O$). Dissoziation der verdünnten Lösung unter Bildung löslichen Oxydhydrates; Kochen und Dialyse. — Fe_2S_3 vielleicht Bestandteil des Kupferkieses $Cu_2S, Fe_2S_3 = CuS.FeS$. Bekannt sind $NaS.FeS$ und $KS.FeS$. — Eigenschaften der Oxydsalze (Ferrisalze); Farbe, Geschmack, Lakmusrötung. Fällung durch Kali, Natron, Ammoniak, Soda, Gerbsäure; Reduktion durch Schwefelwasserstoff: $2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2S = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + S_2$; durch Zink, Eisen, schweflige Säure, naszierenden Wasserstoff.

§ 157. Eisenoxyduloxyd $Fe_3O_4 = FeO, Fe_2O_3$, als Magneteisenstein § 11. In Salzsäure löslich, die Lösung reagiert wie ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz. Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen, Verbrennung von Eisen in Sauerstoff, Hammerschlag. Der Aethiops martialis $= Fe_3O_4 + H_2O$. — Eisensaures Kali $K_2\overset{VI}{Fe}O_4$ durch Glühen von Eisenpulver mit Salpeter; kirschrote Lösung; leicht in Ätzkali, Oxydhydrat und Sauerstoff zerfallend. Krystalle schwierig zu erhalten. Eisensaurer Baryt durch Fällung; das Anhydrid FeO_3 nicht bekannt. — Zweifach Schwefeleisen $\overset{IV}{Fe}S_2$, regulär als Schwefelkies, rhombisch als Markasit; § 14. Zersetzung beim Glühen $3FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2$. Leichte Oxydierbarkeit des Markasits: $2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ unter bedeutender Wärmeentwicklung. Wahrscheinliche Entstehung des Schwefelkieses; Steinkohlenlager. — Magnetkies Fe_6O_7, bronzegelb bis tombackbraun.

Nickel (Ni) und Kobalt (Co).

§ 158. Gemeinschaftliches A. G. = 58,6. Bedeutung der Namen. Im Mineralreiche stets zusammen in Gestalt komplizierter Schwefel- und Arsenverbindungen vorkommend. Das Nickel sonst wie Eisen, etwas gelblich, weniger oxydationsfähig, stark magnetisch. Gediegen in Meteorsteinen. Die Gewinnung aus den Erzen sehr kompliziert; Würfelnickel. Legierungen: Alfenide, Packfong und Argentan (Neusilber) bestehen aus Kupfer, Zink, Nickel; die deutschen 10 und 5 Pfg.-Stücke aus 25 % Nickel und 75 % Kupfer. Vernickeln eiserner Gegenstände. — Das metallische, ebenfalls magnetische

Kobalt sehr ähnlich, ohne praktische Verwendung. Die Oxyde (das Oxydul) färben Glasflüsse blau. Smalte; Kobaltglas und Natronflamme; die Kobaltfarben bei Lampenlicht. Die Kobaltoxydulsalze in Lösung schwach rosa, im wasserfreien Zustande tiefblau (sympathetische Tinte). Das salpetersaure Salz (Kobaltsolution) ist Lötrohrreagens, vgl. Thonerde.

Mangan.

§ 159. A. G. Mn = 55, sp. G. ca. 7; 2, 3, 4, 6 und 7wertig. Stahlähnliches, sehr oxydierbares, wasserzersetzendes Metall; Aufbewahrung wie bei Natrium. Ohne Gebrauch. Erst in höchster Weißglut aus den Oxyden durch Kohle reduzierbar, schwach magnetisch. Manganoxydul MnO, grünes Pulver, schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydierbar, beim Erhitzen zu Oxyduloxyd Mn_3O_4 verglimmend. Darstellbar durch Glühen des Karbonates bei Luftabschluß oder durch Reduktion der höheren Oxyde im Wasserstoffstrome. Starke Basis. Kalilauge fällt aus den Oxydulsalzen das weiße Hydrat $Mn(OH)_2$, welches durch Sauerstoff- und Wasseraufnahme sich rasch bräunt: $Mn(OH)_3$. Abweichendes Verhalten des Ammoniaks wegen Bildung von Doppelsalzen. — Schwefelsaures Manganoxydul $MnSO_4 + 5H_2O$ und Manganchlorür $MnCl_2 + 4H_2O$, blaßrote Salze, aus Braunstein und den betreffenden Säuren zu erhalten: $2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$, $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$; Reindarstellung durch Einwirkung von kohlensaurem Manganoxydul und Prüfung mit Schwefelammonium. — Manganspat $MnCO_3$ isomorph mit Kalkspat; auf nassem Wege entstehen basische Salze. — Manganoxyd Mn_2O_3, schwache Basis unbeständiger Salze (Manganalaun), entwickelt aus Salzsäure Chlor. — Mangansuperoxyd, Braunstein, MnO_2, Pyrolusit; rhombisch, eisenschwarz, sehr weich, beim Glühen je nach der Temperatur in Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 und Sauerstoff zerfallend. Chlordarstellung; Wahrscheinlichkeit eines Superchlorides. — Mangansäure H_2MnO_4 und ihr Anhydrid MnO_3 unbekannt; das Kalisalz $(KO)_2MnO_2$ bildet dunkelgrüne, rhombische Krystalle, isomorph mit Kaliumsulfat. Darstellung durch Glühen von Ätzkali mit Braunstein und chlorsaurem Kali und Behandlung der Schmelze mit wenig kaltem Wasser. Das Manganat nur bei Gegenwart freien Alkalis beständig. An der Luft allmähliche

Farbenänderung durch Bildung von übermangansaurem Kali (und Mangansuperoxyd), schneller beim Kochen oder Hinzufügen von Säuren (CO_2). Chamaeleon minerale. Kräftiges Oxydationsmittel. Nachweis des Mangans durch Schmelzen mit Soda und Salpeter. — Übermangansaures Kali $KMnO_4 = KO . MnO_3$, dunkelrote, rhombische Krystalle. Darstellung durch Kochen der mangansauren Kalilösung. Chamäleonlösung. Verhalten an der Luft, zu Salzsäure und Eisenoxydulsalzen. In saurer Lösung höchst kräftiges Oxydationsmittel: $2Mn_2O_7 = 4MnO + 5O_2$; ebenso bei Gegenwart von Ätzkali: $4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$. Mit H_2SO_4 bequeme Ozonquelle; starkes Antiseptikum. Die Übermangansäure und ihr Anhydrid Mn_2O_7 schwierig darstellbar. — Einfach Schwefelmangan durch Fällung eines Oxydulsalzes mit Schwefelammonium, fleischrot, zuweilen dunkelgrün.

Chrom.

§ 160. A. G. $Cr = 52{,}5$; 2, 3 und 6wertig. Das Metall aus dem Oxyde durch Kohle bei hoher Temperatur reduzierbar; ohne Anwendung. Chroma = Farbe. — Chromoxydul (CrO) und seine Salze unbeständige Körper. — Chromoxyd Cr_2O_3, grasgrünes Pulver, durch Erhitzen des Hydrates zu erhalten. Glasflüsse grünfärbend, nach dem Glühen in Säuren unlöslich. Schwache Basis. — Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$, durch Fällung eines Oxydsalzes mit Ammoniak, blaugrün, in Säuren leicht löslich. Ein Hydrat von abweichender Zusammensetzung ist das Chromgrün (Guignets Grün). Verhalten der Oxydsalze zu überschüssiger Kalilauge, vergl. Thonerde; Chromeisenstein FeO, Cr_2O_3. Grüne und violette Modifikation der Chromoxydsalze. Darstellung von Chromalaun aus dichromsaurem Kali, Alkohol und Schwefelsäure vgl. unten. Dissoziation der Lösung beim Erwärmen. Schwefelammon fällt Hydroxyd. — Darstellung von wasserfreiem Chromchlorid durch Glühen von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome. — Chromsaures Kali K_2CrO_4, zitronengelb, isomorph mit Kaliumsulfat, entsteht beim Schmelzen von Chromoxyd mit kohlensaurem Kali und Salpeter. Darstellung des dichromsauren Salzes $K_2Cr_2O_7$ durch Hinzufügen verdünnter Säure, Rückbildung durch kohlensaures Kali. Darstellung des Dichromates (rotes chromsaures Kali) aus dem Chromeisenstein. — Durch Behandeln des Dichromates mit

überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure entsteht Chromsäureanhydrid CrO_3, rubinrote Nadeln, sehr hygroskopisch; das Hydrat nicht bekannt. Energisches Oxydationsmittel; Verhalten zu Alkohol und Ammoniak. Verhalten des Trioxydes (oder des Dichromates) beim Kochen mit Salzsäure und Schwefelsäure, zu Schwefelwasserstoff. Darstellung und Zersetzung von dichromsaurem Ammon. Darstellung von neutralem, gelbem und basischem, rotem chromsaurem Blei. Chromgelb und Chromrot. Rotbleierz = $PbCrO_4$. Erkennung der Chromsalze durch Darstellung des neutralen Chromates und Prüfung der neutralisierten Lösung mit Bleisalzen.

Wismut.

§ 161. A. G. Bi = 207,5; sp. G. ca. 10; 3 und 5wertig; vgl. § 20. Die hexagonalen Krystalle isomorph mit Arsen und Antimon. Schm. P. 264°, beim Erstarren Ausdehnung wie beim Wasser. In der Weißglut leicht destillierbar. Meist gediegen vorkommend; Aussaigern des Metalles und Schmelzen mit Salpeter. An der Luft mit blauer Flamme zu gelbem Oxyd Bi_2O_3 verbrennend; Kohlenbeschlag. Das weiße Hydrat BiO . OH schwache Basis; aus dem Nitrat durch Ätzkali fällbar. Darstellung von Wismutsuperoxyd Bi_2O_5 (Wismutsäure). — Salpetersaures Wismutoxyd $Bi(NO_3)_2 + 5H_2O$ durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation. Zersetzung beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in basisches Salz $Bi\begin{cases} O \cdot NO_2 \\ (OH)_2 \end{cases}$ und freie Säure, die einen Teil des Salzes gelöst hält. Weiße Schminke. — Chlorwismut $BiCl_3$, durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Destillation (Wismutbutter); durch Wasser Fällung von Oxychlorid BiOCl. — Schwefelwismut Bi_2S_3, schwarzbraune Fällung des Nitrates durch H_2S. Vgl. Wismut mit Antimon und Arsen.

Zinn.

§ 162. A. G. Sn = 118; sp. G. = 7,3; 2 und 4wertig. Silberweiß, schwacher Stich ins Blaue; krystallinisch (Zinngeschrei), weich, sehr hämmerbar (Stanniol), aber wenig duktil, bei 200° pulverisierbar. Schm. P. 230°; in der Weißglut flüchtig (mit Flamme verbrennend). Darstellung aus dem Zinnstein SnO_2 (§15)

durch Reduktion mit Kohle. Bei gewöhnlicher Temperatur kaum oxydierbar; Verzinnen des Eisens, Kupfers ꝛc. Wichtige Legierungen: Bronze enthält Kupfer und Zinn (Kanonen, Glocken, Medaillen); die Statuenbronze enthält noch Zink. Schnellot der Klempner ist Zinn mit Blei; der Spiegelbeleg ein Zinnamalgam. Britanniametall enthält Kupfer, Zinn, Antimon. — Zinnchlorür (Zinnsalz der Färber) $SnCl_2 + 2H_2O$, durch Auflösen von Zinn in Salzsäure und Eindampfen zur Kryſtallisation; die Lösung durch viel Wasser zersetzbar: $Sn\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$. Kräftiges Reduktionsmittel; Verhalten an der Luft, zu den Chloriden von Eisen und Quecksilber. Kohlensaure Alkalien fällen unter Abgabe von CO_2 weißes Oxydulhydrat $Sn(OH)_2$, an der Luft schnell Oxydhydrat bildend. Ätzalkalien erzeugen dieselbe Fällung; ein Überschuß von Alkali löst den Niederschlag, beim Kochen Abscheidung von wasserfreiem Oxydul. Dasselbe verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd. Schwefelwasserstoff fällt braunes Zinnsulfür SnS, in gelbem Schwefelammon unter S Aufnahme zu sulfozinnsaurem Ammon $(H_4N)_2SnS_3$ löslich; Probe mit Salzsäure. Fällung durch Zink: Zinnbaum.

§ 163. Zinnoxyd SnO_2 (Zinnstein § 15) entsteht beim Erhitzen des Metalles an der Luft; weißes, amorphes Pulver. Schwache Basis, in schmelzenden Alkalien löslich. Durch Erhitzen von Zinn mit Salpetersäure erhält man weiße Metazinnsäure H_2SnO_3, unlöslich in Säuren, die Salzsäureverbindung in Wasser löslich. In Ätzalkalien löslich unter Bildung komplizierter metazinnsaurer Salze (vgl. Kieselsäure). Gewöhnliche Zinnsäure (H_2SnO_3?) durch Zersetzen des Chlorides mit Ammoniak, leichtlöslich in Säuren und Alkalien; mit letzteren die zinnsauren Salze erzeugend. Zinnsäure beim gelinden Erwärmen leicht in Metazinnsäure übergehend. — Zinnsaures Natron $Na_2SnO_3 + 3H_2O$, sog. Präpariersalz; Darstellung durch Zersetzung von Bleioxydnatron durch Zinn. — Zinnchlorid $SnCl_4$ (durch Synthese), farblose, flüchtige, schwere, stark rauchende Flüssigkeit; mit wenig Wasser festes Hydrat, welches sich bei Wasserzusatz löst. Auflösen von Zinn in Königswasser; Kali, Natron und Ammoniak fällen Zinnsäure; Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid SnS_2. Letzteres ist auch die Zusammensetzung des Musivgoldes; Darstellung desselben, Wirkung des Salmiaks. Zersetzung einer neutralen, verdünnten Zinnchloridlösung durch Kochen in Salzsäure und Zinnsäure.

Blei.

§ 164. A. G. Pb = 207; sp. G. = 11,4; 2 und 4wertig. Bläulichweiß, starkglänzend, an der Luft bald grau anlaufend, sehr weich und auf Papier abfärbend. Hämmerbar (Bleifolie), weniger duktil. Schm. P. 330°, in der Weißglut flüchtig. Regulär. Verhalten zu lufthaltigem destilliertem und Brunnenwasser. Wasserleitungsröhren. Organische Säuren (Essigsäure HO . $\overline{\text{Ac}}$ 2c.), Blei und Luft; Bleiglasuren. Letternmetall Antimon und Blei; Schroten (Hartblei) Arsen und Blei. Gewinnung aus Bleiglanz (§ 3) PbS durch den Röstprozeß:

$$2PbS + 4PbO = 3Pb_2 + 2SO_2,$$
$$PbS + PbSO_4 = Pb_2 + 2SO_2;$$

oder durch die Niederschlagsarbeit: $2PbS + Fe_2 = 2FeS + Pb_2$. Pattinsonieren des Werkbleis und Abtreiben des Reichbleis: Silberblick. Reduktion der Glätte durch Kohle; Frischblei. — Bleioxyd PbO, gelb oder rötlich gelb, nach dem Schmelzen kristallinisch erstarrend (Glätte, Massikot). In Wasser etwas, sehr leicht in Salpetersäure und Essigsäure löslich (Bleizucker). Darstellung durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Blei. — Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, weiß, durch Fällung eines Bleisalzes durch Ätzalkalien oder Ätzkalk (Ammoniak fällt basische Salze), im Überschuß löslich. Bleioxydnatron, Bleioxydkalk (Schwarzfärben der Haare). Das Hydroxyd eine starke Basis, in Wasser etwas löslich; beim Glühen Bleioxyd. — Kieselsaures Bleioxyd aus Kieselsäure und den Oxyden. Bleioxyd und Thongefäße.

§ 165. Salpetersaures Bleioxyd $Pb(NO_3)_2$, durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure; in Wasser leicht löslich, in konzentrierter Salpetersäure unlöslich. Zersetzung in der Hitze § 111. Beim Hinzufügen von Schwefelsäure oder eines Sulfates weißer Niederschlag von $PbSO_4$, unlöslich in Wasser, löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Verhalten der käuflichen beim Verdünnen mit Wasser. Kohlensaure Alkalien fällen basische Salze; Ableitung eines solchen aus drei Molekülen Hydroxyd. Bleiweiß, holländische und französische Darstellungsmethode. Vorzüge und Mängel des Bleiweißes; Ölgemälde. Chromsaures Blei § 160; Bleibäume (aus Bleizuckerlösung). Schwefelwasserstoff fällt schwarzbraunes Schwefelblei PbS; empfindliches Reagens.

Bleipapier. Bleiglanz § 3, Verhalten vor dem Lötrohr auf Kohle § 44. — Chlorblei $PbCl_2$ in kaltem Wasser schwer löslich; leicht durch Wechselzersetzung zu erhalten, ebenso das goldglänzende Jodblei. Die Bleisalze sehr giftig; Bleikolik. — Bleisuperoxyd PbO_2, dunkelbraunes, schweres Pulver. Verhalten zu Schwefel, schwefliger Säure und Salzsäure. Bildung durch Elektrolyse der Bleisalze, durch Zersetzung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure, aus Bleizucker und Chlorkalk. — Mennige Pb_3O_4 ($2PbO$, PbO_2?), schön ziegelrotes Pulver, durch Rösten von Massikot oder kohlensaurem Blei im Großen dargestellt. Darstellung im Kleinen durch chlorsaures Kali.

Kupfer.

§ 166. A. G. $Cu = 63{,}5$; sp. G. $= 8{,}9$; 1 und 2wertig. Hämmerbar und duktil in hohem Grade, sehr schwer schmelzbar, geschmolzen H und CO absorbierend. Verhalten an trockner und feuchter Luft (sog. Grünspan), beim Erhitzen (Kupferhammerschlag). Oxydation bei Gegenwart von Säuren (Essig), Fetten und fetten Ölen, ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, verdünnten Alkalien, Kochsalzlösung. Vergiftung der Speisen durch kupferne Gerätschaften. Keine Wasserzersetzung, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure (bei Luftabschluß) unlöslich. Verhalten zu konzentrierten Säuren § 104 und 113. Vorkommen gediegen (regulär) und vererzt. Darstellung aus den Oxyden durch Reduktion mit Kohle; aus dem Kupferkies Cu_2S, Fe_2S_3 durch abwechselndes Rösten und Schmelzen mit quarzhaltigen Zuschlägen und Zersetzung des gerösteten Kupfersteins: $2CuO + Cu_2S = 2Cu_2 + SO_2$. Schwarzkupfer und Garkupfer (Rosettenkupfer). Hydrometallurgische Kupfergewinnung. Darstellung im Kleinen § 45. Legierungen: Messing (Kupfer und Zink), Bronze zu Glocken und Kanonen (Kupfer und Zinn), Statuenbronze (Kupfer, Zinn, Zink), Neusilber (Kupfer, Zink, Nickel). Gold- und Silberlegierungen. — Durch Auflösen von Traubenzucker in Kupfervitriollösung und Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht ziegelrotes Kupferoxydul Cu_2O, natürlich als reguläres Rotkupfererz (Kuprit). Rotfärben von Glasflüssen. Durch Schwefelsäure oder Salpetersäure in Kupfer und Oxydsalz zerfallend; in luftfreier Salzsäure auflöslich, Wasser fällt aus der Lösung weißes Chlorür $CuCl$(Cu_2Cl_2?),

Natronlauge gelbes, schnell blau werdendes Oxydulhydrat CuOH. Kupferchlorür wird an der Luft schnell grün, bei 100° in Oxychlorid Cu_2OCl_2 übergehend, welches bei 400° den Sauerstoff wieder abgiebt. Sauerstoffdarstellung im Großen. — Kupfersulfür aus den Elementen oder durch Reduktion von CuS mit Wasserstoff; für sich als Kupferglanz vorkommend; mit Schwefeleisen als Kupferkies Cu_2S, $Fe_2S_3 = FeS.SCu$, wichtigstes Kupfererz, § 16. Buntkupfererz $3Cu_2S$, Fe_2S_3, Fahlerz $4Cu_2S$, As_2S_3, § 19. — Kupferwasserstoff CuH, brauner Körper an der Kathode bei der Elektrolyse von sauren verdünnten Kupfervitriollösungen; Wanderung der Ionen. — Kupferhammerschlag ein Gemenge von Oxydul und Oxyd.

§ 167. Kupferoxyd CuO, schweres, schwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht reduzierbar (§ 42 und 45); Elementaranalyse. In Säuren leicht löslich, Glasflüsse grün färbend (im Reduktionsfeuer rot). Darstellung durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupfer. — Das Oxydhydrat $Cu(OH)_2$ durch Fällung mit Kalilauge zu erhalten, blaugrüner Niederschlag, in Säuren und Ammoniak leicht löslich, beim Erhitzen (Sieden) unter partiellem Wasserverlust sich bräunend, beim Glühen Oxyd liefernd. — Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$, große, trikline, leicht lösliche Krystalle, an der Luft etwas verwitternd. Stärkere Bindung des letzten H_2O (§ 28). Beim Glühen in CuO, O und SO_2 zerfallend. Fabrikmäßige Darstellung; Adler- und Doppelvitriol isomorphe Mischungen mit triklinem Eisenvitriol. Galvanoplastik, Farbentechnik. Verhalten des Ammoniaks zu Kupfervitriollösungen, Alkoholfällung von $CuSO_4 + 4H_3N + H_2O = (H_4N)_2SO_4 + Cu\left\{\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\right\}O$. Eigentümliche Bindung des Kupfers, die Lösung erst in der Siedehitze durch Kalilauge zersetzbar (CuO). Bei 150° entweichen $2H_3N$ und H_2O unter Bildung von $Cu\left\{\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\right\}SO_4$; erst bei 260° bleibt wasserfreier Vitriol zurück. — Durch Fällung von Vitriollösungen mit Soda erhält man basisch kohlensaure Salze (Mineralgrün). Natürliche basische Karbonate sind Malachit $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ und Lasur $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$; Ableitung der rationellen Formeln aus 2 und 3 Molekülen Hydroxyd. Sogenannter Grünspan (Patina). — Durch Fällen mit arsenigsaurem Natron entsteht arsenigsaures Kupfer $CuHAsO_3$ (Scheelesches Grün);

bildet mit essigsaurem Kupfer (Grünspan) das höchst giftige Schweinfurter Grün. — Salpetersaures Kupfer $Cu(NO_3)_2 + 5H_2O$, zerfließliches Salz; Kupferchlorid $CuCl_2 + 2H_2O$, grünes Salz, wasserfrei braun. Alkoholflamme. Vgl. § 27, 39, 44 und 46. Fällung der Kupfersalze durch Zink oder Eisen; Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Sulfid, unlöslich in verdünnten Säuren, an der Luft im feuchten Zustande rasch oxydierbar ($CuSO_4$).

Quecksilber.

§ 168. A. G. = 200, sp. G. = 13,6; V. G. des Dampfes 100 (6,976), daher Molekül = Atom; 1 und 2wertig. Unter — 40° fest (sp. G. 14,4), regulär, hämmerbar. Oberhalb des Siedepunktes (360°) farbloses Gas; doch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; Goldblattversuch. Im reinen Zustande an trockner und feuchter Luft unveränderlich; bei 300° langsam Oxyd bildend. Direkte Verbindung mit Schwefel und den Halogenen; Salzsäure ohne Wirkung, in Salpetersäure leicht auflöslich; zu konzentrierter Schwefelsäure wie Kupfer. Metallurgie des Silbers und Goldes, physikalische Instrumente, Spiegelbeleg. Flüchtigkeit und Giftigkeit des Quecksilbers und seiner Verbindungen. Skorbut. — Darstellung durch Rösten des Zinnobers HgS, oder Destillation desselben mit Eisen oder Kalk; Almaden, Idria, Amerika, China. Reinigung des käuflichen mit Salpetersäure (Pb, Bi, Sn). Getötetes, extinguiertes Quecksilber. Amalgame § 141. — Durch Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure entsteht farbloses Oxydulhydrat $HgNO_3 + H_2O$, in wenig Wasser löslich, durch viel Wasser z. T. in gelbes basisches Nitrat und freie Säure zerfallend. Ätzkali fällt schwarzes Oxydul Hg_2O, am Lichte leicht in Quecksilber und Oxyd zerfallend (der ebenfalls schwarze Ammoniakniederschlag ist eine komplizierte Ammoniumverbindung). Salzsäure und lösliche Chloride fällen weißes, unlösliches Chlorür (Kalomel; kalos = schön, melas = schwarz). Darstellung desselben im Großen durch Sublimation von Metall und Chlorid, faserig krystallinische, durchscheinende Masse; bei Rotglut farbloser Dampf vom V. G. 118,6, demnach M. G. = 235,5 = HgCl. Vielleicht nur Dissoziation: $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$, die auch sonst gern eintritt (Licht, Salzsäure, Salmiak). H_2S fällt

aus den Oxydulsalzen sofort einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich nur ein Gemenge von Hg und HgS.

§ 169. Salpetersaures Queckſilberoxyd $Hg(NO_3)_2$, durch Auflösen des Metalls in überschüssiger erwärmter Säure; ebenfalls durch viel Wasser zersetzbar. Kalilauge fällt gelbes amorphes Oxyd HgO; rot und krystallinisch erhält man dasselbe durch Glühen des Nitrates. HgO in Wasser etwas löslich (Lakmus und Geschmack). — Queckſilberchlorid (Sublimat) $HgCl_2$, durch Sublimation von Kochsalz mit Queckſilbersulfat $HgSO_4$; durchscheinende, schwere, grobkörnige Masse, aus der wässerigen Lösung in langen rhombischen Krystallen anschießend, bei 300° unzersetzt flüchtig (V. G. 135,5). Heftigstes Ätzgift; sicherstes Antiseptikum. Andere Darstellungsmethoden. Ammoniak fällt weißen Präzipitat (Merkurammoniumchlorid HgH_2NCl?). Fällung durch Jodkalium: rotes Jodid HgJ_2, löslich in Alkohol, vgl. § 79. Schwefelwasserstoff im Überschuß fällt schwarzes amorphes Sulfid HgS; Farbenskala (weiß, orange, braunrot, schwarz) der Doppelverbindungen von HgS. Darstellung der roten krystallinischen Modifikation durch Sublimation. Natürlicher Zinnober. Zersetzung aller Queckſilberverbindungen durch wasserfreies kohlensaures Natron. Zersetzung durch metallisches Kupfer.

Silber.

§ 170. A. G. Ag = 108, sp. G. = 10,6; einwertig. Farbe im kompakten und feinverteilten Zustande. Chemisch rein sehr weich, höchst geschmeidig; Blattsilber läßt grünes Licht durch. Schm. P. 1000°. An der Luft auch beim Erhitzen nicht oxydierbar, von schmelzenden Alkalien nicht angegriffen. Sauerstoffabsorption und Spratzen des geschmolzenen Silbers. Große Affinität zu Schwefel und den Halogenen. Zersetzung von H_2S bei gewöhnlicher Temperatur, Anlaufen des Silbers (Eier). In Salpetersäure leicht löslich, zu Salzsäure und Schwefelsäure wie Kupfer. Vorkommen gediegen (regulär) und an Schwefel gebunden. Darstellung aus Bleiglanz § 164, aus dem silberhaltigen (Ag_2S) Kupferstein durch Rösten bei hoher Temperatur, Ausziehen des Silbersulfates durch heißes Wasser und Fällen durch Kupfer (Wasserlaugerei). Amerikanisches Amalgamationsverfahren. Legierungen; die deutschen Silbermünzen enthalten 90% Silber und 10% Kupfer. Lötigkeit

der Silberlegierungen. — Silberoxyd Ag_2O, schwarzbraunes Pulver, in Wasser etwas löslich; durch Erhitzen und Belichtung in die Elemente zerfallend; starke Basis: neutrale Reaktion und schwere Zersetzbarkeit der Salze in der Hitze. Darstellung durch Fällen des Nitrates mit Kalilauge in der Siedehitze (Chlorsilber!). Abweichendes Verhalten des Ammoniaks; Berthollets Knallsilber AgH_2N?

§ 171. Schwefelsaures Silberoxyd Ag_2SO_4 aus Silber und konzentrierter Schwefelsäure; in heißem Wasser leicht löslich; erträgt Glühhitze ohne Zersetzung. Vgl. dagegen $FeSO_4$ und $CuSO_4$; Wasserlaugerei. — Salpetersaures Silber $AgNO_3$ (Höllenstein), durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure; rhombische, farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich, leicht schmelzbar, erst in hoher Temperatur zersetzt ($AgNO_2$ 2c.). Reduktion von schwarzem metallischem Silber durch organische Substanzen unter dem Einfluß des Lichtes. Reduktion des Silbers durch Zink, Eisen, Kupfer und Quecksilber, durch Traubenzucker in alkalischer Lösung, auf Kohle vor dem Lötrohr. Ätzmittel, giftig; chemische Tinte. Darstellung aus Kupferlegierungen (Münzen). — Chlorsilber $AgCl$, durch Zersetzung des Nitrates durch Salzsäure oder Chloride; weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Am Lichte durch partielle Reduktion violett bis schwarz werdend (Photographie), ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig. $AgCl$ in Ammoniak löslich (Darstellung von regulären Krystallen), ebenso in unterschwefligsaurem Natron als $AgNaS_2O_3$; etwas löslich in Salzsäure und Kochsalz- oder Salmiaklösungen. Reduktion durch Zink. — Brom- und Jodsilber dem Chlorid sehr ähnlich. — Schwefelsilber Ag_2S, schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Höllensteinlösung; auch aus den Elementen (Baumé'scher Schnellfluß); Sulfobasis. Silberglanz, Glaserz $=Ag_2S$; die Rotgiltigerze Ag_3SbS_3 und Ag_3AsS_3; Fahlerz $4R_2S, Q_2S_3$, wo $R = Cu, Ag$; $Q = Sb, As$; vgl. § 19. — Feuerversilberung; kalte und galvanische Versilberung, Glasversilberung.

Gold.

§ 172. A. G. $Au = 196$, sp. G. 19,5, 1 und 3wertig; sehr weich, höchster Grad der Geschmeidigkeit. Dicke des Blattgoldes 0,0001 mm; Durchlässigkeit für grünes Licht. Regulär, schmelzbar und

flüchtig. An der Luft unveränderlich, nur durch die Halogene in Lösung zu bringen (Königswasser oder Braunstein mit Salzsäure). Meist gediegen und auf sekundärer Lagerstätte; Waschen des Goldsandes. Auch im Bleiglanz, Schwefel- und Kupferkies in sehr geringer Menge enthalten. Affinierung des goldhaltigen Silbers durch heiße konzentrierte Schwefelsäure. Quartscheidung. Legierungen mit Silber und Kupfer; deutsche Reichsmünzen 90% Gold, 10% Kupfer. Karätigkeit der Goldlegierungen. Leichte Amalgamierbarkeit des Goldes. Beim Lösen von reinem Gold in Königswasser und Abdampfen erhält man Goldchloridchlorwasserstoff $AuCl_3$, $HCl + 5H_2O$, gelbbraune, zerfließliche Masse, in Wasser leicht mit gelbroter Farbe löslich. Leichte Reduktion durch Erhitzen (Vergolden eines Probierglöschens), durch organische Substanzen (rote Goldflecke), durch Metalle, Phosphor ꝛc. Auch saure Lösungen von Eisenoxydulsalzen fällen metallisches Gold als feines, braunes Pulver: $2AuCl_3 + 6FeCl_2 = Au_2 + 6FeCl_3$ oder $2AuCl_3 + 6FeSO_4 = Au_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3$. Darstellung von chemisch-reinem Gold aus Legierungen (Goldmünzen). — Durch Erwärmen der Goldlösung mit Magnesia resultiert ein braunes Pulver, aus welchem Salpetersäure Magnesia auszieht und Goldoxyd (Goldsäure) Au_2O_3 zurückläßt. Letzteres durch Licht und Wärme sehr leicht reduzierbar; in Kalilauge löslich unter Bildung von goldsaurem Kali $KO . AuO + 3H_2O$. Chlorgold mit Ätzammoniak giebt gelbbraunes Knallgold. — Auch Schwefelgold Au_2S_3 (durch Fällung mit H_2S zu erhalten) ist elektronegativ, leicht löslich in Schwefelalkalien. — Das Chlorür AuCl und das Oxydul Au_2O ohne Bedeutung. — Feuervergoldung, kalte und galvanische Vergoldung.

Platin.

§ 173. A. G. Pt. = 194,5; s. G. 21,5; 2 und 4wertig; zinnweiß, Härte des Kupfers, geschmeidig (das käufliche iridiumhaltig und spröde). In der Rotglut für Wasserstoff durchlässig (Dissoziationsspannung), in der Weißglut schweißbar, nur im Knallgasgebläse und durch den galvanischen Strom schmelzbar (und flüchtig). Keine Oxydation an der Luft, von Schwefel und Säuren nicht angegriffen, nur in Königswasser auflöslich (die Silberlegierung in Salpetersäure löslich). Schmelzende Ätzalkalien, Salpeter, glühender Kohlenstoff greifen das Platin stark an, auch mit schmelzenden

Metallen giebt es leichtflüssige Legierungen. — Platinschwamm durch Glühen von Platinsalmiak; Platinmohr durch Reduktion des Chlorides mit Zink oder mit Zucker und kohlensaurem Natron. Gasverdichtende Kraft des kompakten und feinzerteilten Platins. Entzündung von Wasserstoff und Knallgas (Döbereinersches Feuerzeug), Oxydation der schwefligen Säure, des Ammoniaks (zu Nitrat), des Alkohols (zu Essigsäure). Darstellung von Ammoniumnitrit, Davysche Glühlampe; Versuche mit dem Bunsenbrenner. Ozonbildung? — Vorkommen nur gediegen, meist auf sekundärer Lagerstätte mit anderen Metallen (Gold, Iridium, Palladium 2c.) legiert (plata spanisch = Silber). Darstellung des Platins mittels Platinsalmiak.

Durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen bis zur Syrupskonsistenz erhält man Platinchloridchlorwasserstoff $PtCl_4, 2HCl + 6H_2O$, zerfließliche rotbraune Masse, in Wasser leicht löslich. Die Salzsäure läßt sich durch Erhitzen nicht ohne tiefere Zersetzung (Chlorürbildung) abscheiden, vielleicht $H_2\overset{VIII}{P}tCl_6$. Kohlensaures Natron fällt Platinoxydnatron Na_2O, PtO_2, welches beim Behandeln mit Essigsäure rostfarbenes Oxydhydrat giebt; $Pt(OH)_4$ liefert beim gelinden Erhitzen das schwarze Oxyd PtO_2. Beim vorsichtigen Erhitzen des Chlorides erhält man grünes Chlorür $PtCl_2$, durch Zersetzung desselben mit warmer Kalilauge das Oxydul PtO. — Fällung des Chlorides mit Chlorkalium und Salmiak; die gelben Niederschläge, Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 und Platinsalmiak $(H_4N)_2PtCl_6$, sind schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Das Natriumsalz (mit $6H_2O$) ist in Wasser löslich. Das Kaliumsalz hinterläßt beim Glühen Chlorkalium und Platin, der Platinsalmiak Platinschwamm.

Palladium.

§ 174. A. G. Pd = 106,5; sp. G. = 11,4; 2 und 4wertig. Dem Platin ähnlich, mehr silberweiß, beim Erhitzen an der Luft anlaufend, in Salpetersäure löslich. Darstellung aus dem Oro pudre (faules Gold) Brasiliens, einer Legierung von Gold, Silber und Palladium. Gediegen bei Tilkerode im Harz. 1 Volumen Palladium bindet 600 Vol. Wasserstoff unter Volumvermehrung und starker Wärmeentwicklung; absorbiert außerdem noch wechselnde Mengen. Palladiumhydrür Pd_2H (vgl. Kalium und Natrium,

Ausnahmefälle der Valenzlehre) verhält sich wie eine Metall-legierung. Farbe und Glanz des Palladiums, Zähigkeit, spezifisches Gewicht und Leitungsfähigkeit für den Strom vermindert, deutlich magnetisch. S. G. des Hydrogeniums 0,7. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Pd_2H selbst im Vakuum unveränderlich, bei 130° beginnt H-Entwicklung, die erst in der Glühhitze endet. — Palladium-wasserstoff bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten bei 100°; Palladiumschwamm absorbiert dann 1000 Vol. Wasser-stoff; ebenso eine galvanisch hergestellte Palladiumkathode bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure. Der Überschuß über 600 Vol. wird bei gewöhnlicher Temperatur in statu nascendi abgegeben. Wasserbildung in einer Sauerstoffatmosphäre, Reduktion von Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalzen. Rußabscheidung aus einer Flamme durch Palladiumblech wie durch Chlor. Weitere Gründe für die metallische Natur des Wasserstoffs.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Nordmann, Max

Hilfsbuch für den chemisch-mineralogischen Unterricht an höheren Lehranstalten

Halberstadt 1886

4 Techn. 295-1875/93
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11526413-9